

N° D'ORDRE
63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

René ALLIROT

Licencié es-Sciences
Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

**PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE
LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE DES
CAOUTCHOUCS CHLORÉS A REFUS.**

**DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.**

Soutenues le 7 Novembre 1952 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE	Président.
R. PARIS.....	} Examineurs.
J. COLONGE.....	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Editeurs
42, quai Gailleton, 42

1952

N° D'ORDRE
63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

René ALLIROT

Licencié es-Sciences
Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE
LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE DES
CAOUTCHOUCS CHLORÉS A REFUS.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Novembre 1952 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE	Président.
R. PARIS.....	} Examineurs.
J. COLONGE.....	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

1952



- UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES -

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT

DULAC

VANEY

MEUNIER

MM. SIRE

FROMAGEOT

LOCQUIN

de LARAMBERGUE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie

DOUIN, Botanique

DEJARDIN, Physique

SOLLAUD, Zoologie

THIBAUD, Physique expérimentale

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

THORAL, Géologie

DOEUVRE, Chimie organique

CORDIER, Physiologie

PRETTRE, Chimie Industrielle

KUHNER, Botanique

COURTY, Chimie-Physique

MALECOT, Mécanique Rationnelle

PARIS, Chimie Minérale

AUMERAS, Chimie

BERNARD, Physique

VIRET, Géologie

COLONGE, Chimie

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER, Chimie biologique

MOUSSA, Physique

Mme CHAIX, Chimie biologique

M. WAUTIER, Zoologie

MM. JANIN, Physique

BRACONNIER, Mathématiques

NIGON, Zoologie

MENTZER, Chimie biologique

M. CUEILLERON, Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure

STRIFFLING, Météorologie

PELLETIER, Géologie

Mme FLASSON, Zoologie

MM. GARRIGUES, Botanique

MESNARD, Physique

PENNANEAC'H, Mathématiques

MM. GAUTHIER J., Chimie

MAZENOT, Géologie

GAUTHIER H., Géologie

MURET, Botanique

FLASSON, Zoologie

TRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX

A MON MAITRE

A MES PARENTS

- PREMIERE THESE -
-----+

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COMPOSITION
ET DE LA STRUCTURE DES CAOUTCHOUCS CHLORES A REFUS

-----+

I N T R O D U C T I O N

La réactivité du chlore vis à vis du caoutchouc est déjà signalée en 1846 par A. Parkes ⁽¹⁾. Cet auteur indique, en effet, dans son brevet sur la vulcanisation à froid par le chlorure de soufre, qu'un résultat analogue peut être obtenu par action des halogènes. Cependant, il ne s'agit là que d'une bien vague indication et ce n'est qu'en 1859 que sont déposés par Engelhard et Day ⁽²⁾, les premiers brevets relatifs à la fabrication du caoutchouc chloré. Le procédé consiste à soumettre à l'action du chlore le caoutchouc en morceaux ou en solution dans divers solvants. La même année, H. Traun ⁽³⁾ déclare qu'en faisant passer du chlore à travers une solution de caoutchouc dans le sulfure de carbone, la solution se décolore et que par addition d'eau, il précipite un produit blanc ne possédant plus les propriétés du caoutchouc. L'obtention du caoutchouc chloré fait ensuite l'objet d'un certain nombre de brevets ^(4 et 5), la seule utilisation envisagée pour cette substance étant la préparation de masses plastiques analogues au celluloïd ou à l'ébonite.

Ainsi, en 1885, Hurtzig ⁽⁶⁾ décrit la préparation, par action du chlore sur le caoutchouc en solution, "d'une matière dure pouvant remplacer l'ivoire, la corne, le bois d'ébène". Après chloration, le produit est lavé à l'alcool et "l'on obtient ainsi une masse solide blanche et légère qui est du caoutchouc modifié par l'action du chlore. La masse blanche ainsi préparée peut être sciée, travaillée au tour et polie".

Mais ces procédés ne semblent pas avoir franchi le stade du laboratoire. Les prix élevés à cette époque du caoutchouc et du meilleur solvant, alors disponible, le chloroforme, auraient fait du caoutchouc chloré, une matière plastique bien trop chère pour l'utilisation envisagée. Il est probable d'autre part, que les auteurs se heurtèrent à de nombreuses difficultés techniques aussi bien en ce qui concerne la fabrication proprement dite que le traitement ultérieur du caoutchouc chloré.

Aussi faut-il attendre la découverte par Peachey ⁽⁷⁾ en 1915 de la remarquable résistance du caoutchouc chloré vis à vis des réactifs chimiques pour que cette substance prenne de l'intérêt. C'est à cette époque qu'apparaît sur le marché le premier caoutchouc chloré sous forme de peintures anticorrosives. Il est fabriqué par la United Alkali Co.Ltd., sous

le nom de DUOPRENE. Dans ce procédé, décrit par Peachey, la solution de caoutchouc à 4% dans le tétrachlorure de carbone, est soumise à la chloration jusqu'à une teneur en chlore de 65% environ dans le produit final. La solution, après réaction, était certainement transformée en peintures sans passage intermédiaire par le produit solide, et ce n'est qu'en 1930 que la New-York-Hamburger Gummi Waaren Co. lance dans le commerce, sous le nom de TORNESIT, le premier caoutchouc chloré solide.

Depuis cette époque, un certain nombre de grandes firmes industrielles se sont intéressées à la fabrication de ce plastique qui, sous des marques commerciales diverses, est largement utilisé dans la fabrication des peintures anticorrosives, encres et agents d'adhésion. Quant aux perspectives des inventeurs du siècle dernier, elles ne semblent pas encore passées dans le domaine pratique.

Sans entrer dans le détail de la volumineuse littérature des brevets, on peut toutefois se faire une idée assez précise de la fabrication de ce produit. Il semble tout d'abord que la chloration directe du caoutchouc solide ou du latex se soit toujours heurtée à des difficultés pratiquement insurmontables. Le seul procédé de fabrication utilisable, malgré ses nombreux inconvénients, consiste donc à chlorer le caoutchouc en solution dans le tétrachlorure de carbone (7). Dans une première opération, le caoutchouc est mis en solution. Cette opération serait généralement longue si on ne soumettait le caoutchouc à une dégradation plus ou moins poussée, effectuée soit par un malaxage préliminaire, soit par action de l'oxygène au sein de la masse réactionnelle constituée par le caoutchouc et le solvant. La solution est ensuite soumise à l'action prolongée du chlore. Après réaction, l'acide chlorhydrique et le chlore dissous sont chassés par chauffage à reflux et la solution dégazée est versée dans de l'eau à 90°. Par ce traitement, le solvant est éliminé et le caoutchouc chloré apparaît sous forme solide plus ou moins spongieuse. Après séchage et broyage, il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche titrant de 62 à 68% de chlore. Généralement, les fabricants livrent des produits de différentes viscosités suivant les exigences de l'utilisateur.

°
° °

Les caoutchoucs chlorés sont solubles dans les hydrocarbures aromatiques, les solvants chlorés, le sulfure de carbone, les esters et certaines cétones supérieures. Ils sont, par contre, insolubles dans les alcools,

l'acétone, l'éther éthylique et les hydrocarbures aliphatiques.

Ces produits n'ont pas de point de fusion mais, selon les conditions de préparation et la teneur en chlore, ils se ramollissent entre 90 et 115°C., températures auxquelles ils peuvent être moulés.

Baxter et Moore ⁽⁸⁾ d'une part, Hoekstra ⁽⁹⁾ d'autre part, ont montré que sous l'influence de la température ou de la lumière, les caoutchoucs chlorés libèrent de faibles quantités d'acide chlorhydrique. La stabilité est d'autant meilleure que la teneur en chlore est plus élevée. De toute façon, la quantité d'acide chlorhydrique libéré est faible : c'est ainsi qu'après 700 heures à 100°, un caoutchouc fortement chloré n'a perdu que 0,2% environ de son chlore.

Mais c'est surtout de sa remarquable résistance aux agents corrosifs que découlent les principales applications du caoutchouc chloré. Cette inaltérabilité est d'autant plus grande que le produit est plus fortement chloré. La vapeur d'eau, les acides et les bases minérales même concentrées, ne l'altèrent pratiquement pas à des températures inférieures à 50°. Cette propriété fait du caoutchouc chloré un produit apprécié pour la protection des matériaux contre la vapeur d'eau, les acides, les bases, les oxydants, les halogènes.

°
° °

C'est à l'étude de la réaction du chlore sur le caoutchouc en solution et à la détermination de la formule des produits obtenus que se sont attachés la plupart des travaux scientifiques relatifs au caoutchouc chloré.

Dès 1888, Gladstone et Hibbert ⁽¹⁰⁾ remarquent qu'une partie du chlore se fixe sur le caoutchouc par substitution et attribuent aux produits obtenus, la formule $C_{10}H_{14}Cl_8$. Par la suite, divers auteurs reprennent cette étude et en 1923 Mac Gavack ⁽¹¹⁾ montre que dans le premier stade de la réaction, la fixation du chlore procède uniquement par substitution. Mais des divergences se font jour quand il s'agit d'attribuer une formule au caoutchouc chloré. Le tableau I ci-dessous, emprunté à Lebras et Delalande ⁽¹²⁾, réunit les principales formules proposées par les auteurs et met en lumière ces divergences.

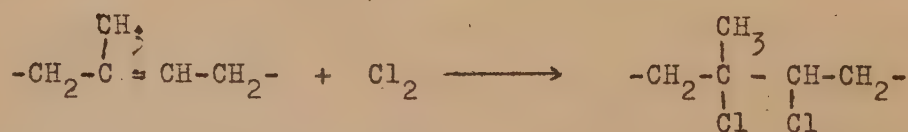
Mais comme le font remarquer Lebras et Delalande, il n'est pas obligatoire que certains de ces résultats soient erronés, la masse moléculaire, la température et la nature du solvant pouvant jouer un rôle sur la marche et le résultat de la réaction.

TABLEAU I

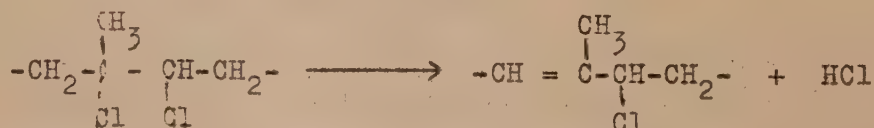
Année	Auteurs	Formule	Conditions de préparation
1888	Gladstone et Hibbert (¹⁰)	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	Dans le chloroforme
1905	Caspari (¹³)	C ₃₀ H ₃₆ Cl ₆	Dans le tétrachlorure de carbone
1906	Ditmar (¹⁴)	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₆	Balata dans le chloroforme
1913	Hinrichsen et coll. (¹⁵)	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₆	Dans le chloroforme à 0°C.
1915	Peachey (⁷)	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₇	Dans le tétrachlorure de carbone
1923	Mac Gavack (¹¹)	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₇	Dans le tétrachlorure de carbone
1932	Kirchhof (¹⁶)	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₈	
1933	Nielsen (¹⁷)	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₈	
1936	Baxter (¹⁸)	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₇	
1943	Bloomfield (¹⁹)	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₇	Dans le tétrachlorure de carbone à l'abri de l'air.

En 1932, Kirchhof (¹⁶) propose le mécanisme de chloration suivant:

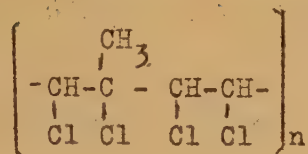
1) Dans le premier stade, le chlore se fixerait sur le caoutchouc par addition :



2) Ce dichlorure, supposé instable, libérerait une molécule d'acide chlorhydrique avec formation d'un monochlorure éthylénique, susceptible de fixer une nouvelle molécule de chlore :



La répétition de ce mécanisme élémentaire conduirait finalement à un produit de formule :

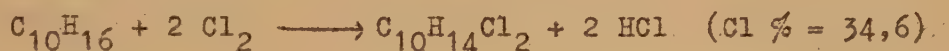


en accord avec les résultats analytiques de l'auteur.

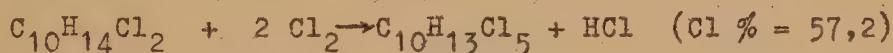
En 1943, Bloomfield ⁽¹⁹⁾ reprend l'étude systématique de la chloration du caoutchouc. Il fait réagir sur le caoutchouc naturel en solution dans le tétrachlorure de carbone porté à 77° à l'abri de l'air des quantités mesurées de chlore : 0,5, 1, 2 et 3 molécules par enchainement C_5H_8 .

Par le dosage de l'acide chlorhydrique formé et du chlore qui n'est pas entré en réaction, il peut montrer que la fixation du chlore sur le caoutchouc, obéit au mécanisme suivant :

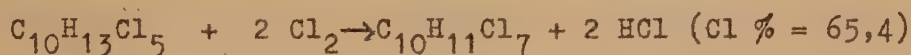
1) Dans le premier stade de la réaction, le chlore se fixe uniquement par substitution :



2) Il se produit ensuite concurremment les réactions d'addition et de substitution :



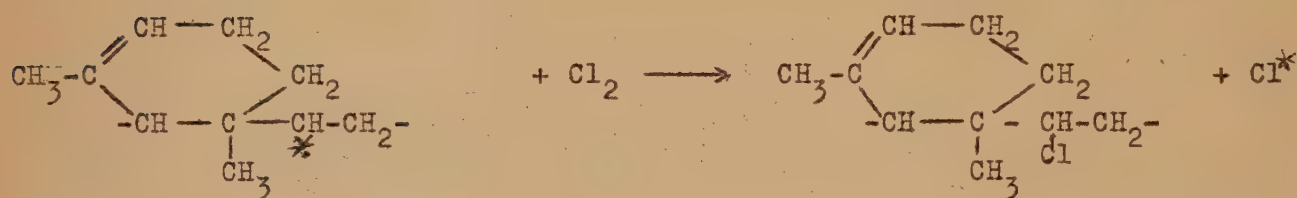
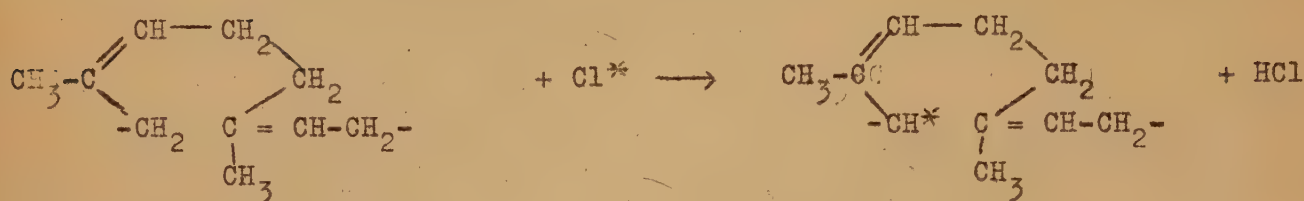
3) Dans le stade final, le chlore se fixe uniquement par substitution :



Dans ces trois étapes, le chlore n'a saturé que la moitié des doubles liaisons. Cependant, Bloomfield a montré que l'indice d'iode d'un produit prélevé à la fin du deuxième stade de la réaction est nul et que, d'autre part, il se manifeste un abaissement anormal de l'indice d'iode au cours de la première étape. L'auteur suppose que ces mesures de non saturation donnent des valeurs trop faibles par suite d'un empêchement stérique dû aux premiers atomes de chlore fixés, et il émet l'hypothèse d'une réaction de cyclisation qui fait disparaître des doubles liaisons.

Peu après ⁽²⁰⁾ il démontre que le mécanisme réactionnel envisagé par Kirchhof est à rejeter. En effet, il obtient, par réaction du chlorure de sulfuryle sur le caoutchouc, le dichlorure d'addition $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$, qui ne manifeste aucune tendance à perdre une molécule d'acide chlorhydrique, même à la température de 80°C.

En 1946 Farmer ⁽²¹⁾ se basant sur la réactivité α méthylénique du caoutchouc, envisage un mécanisme de cyclisation :



L'atome de chlore activé continuerait ensuite la réaction.

Ces études cinétiques fournissent le mécanisme global de la réaction, mais il semble difficile d'obtenir, par ces méthodes, des renseignements plus précis en ce qui concerne la composition et la structure du caoutchouc chloré.

Aussi divers auteurs se sont-ils attachés à l'étude des produits de réaction, en faisant appel aux techniques de fractionnement, d'analyse et de détermination des grandeurs moléculaires.

H. et Hj. Staudinger ⁽²²⁾, à la suite d'une étude comparée des viscosités spécifiques et des masses moléculaires de diverses fractions de caoutchouc chloré, concluent à un raccourcissement important, sous l'effet de la chloration, des chaînes de caoutchouc naturel. D'après ces auteurs, le raccourcissement serait dû à des réactions de cyclisation inconnues. Il se formerait, d'autre part, des liaisons intermoléculaires. En ce qui concerne la composition du caoutchouc chloré, le chlore ne serait pas uniformément réparti. Dans ce polymère, les molécules seraient différentes non seulement dans leurs dimensions, mais aussi dans leur composition.

Effectivement, en 1950, Van Amerogen, Koningsberger et G. Salomon (23) ont montré par le fractionnement et l'analyse, que les caoutchoucs peu chlorés sont hétérogènes dans leur composition. En outre, l'étude de la réaction de l'aniline sur ces produits les amène à conclure que le chlore fixé au début de la réaction est allylique.

Puis Salomon, Van der Schee, Ketelaar et Van Eyk (24) ont étudié à l'infrarouge, en même temps que d'autres substances, des caoutchoucs plus ou moins chlorés. Ils ont montré qu'au cours de la chloration, la raie $11,9\mu$ attribuée aux doubles liaisons s'affaiblit pendant que se développe une raie située vers 11μ . Ils attribuent cette variation au déplacement des doubles liaisons qui deviendraient du type vinylique.

A partir de la teneur en chlore de 30% la raie 11μ se déplace progressivement vers les courtes longueurs d'onde et diminue d'intensité, sans toutefois disparaître, même pour les teneurs en chlore élevées. Les auteurs admettent que les caoutchoucs fortement chlorés renferment encore des doubles liaisons vinyliques.

°
° °

De l'exposé de ces travaux, il ressort que la plupart de nos connaissances sur la constitution du caoutchouc chloré, appartiennent encore au domaine de l'hypothèse. C'est un fait général en chimie macromoléculaire, que de telles hypothèses ne sont souvent vérifiables que par leurs lointaines conséquences. Les présomptions s'accumulent, les preuves tangibles échappent. Est-il d'ailleurs possible de connaître la constitution du caoutchouc chloré ? Si cette substance est constituée de molécules formées par la répétition d'un même motif élémentaire, il est permis de lui attribuer une formule comme à un produit pur. Si, par contre, l'on a affaire à un mélange de molécules formées par la juxtaposition statistique de divers enchainements de base, les formules proposées ne peuvent correspondre alors qu'à une composition moyenne.

Il y a donc lieu de s'assurer par les méthodes d'analyse immédiate de l'homogénéité de composition du caoutchouc chloré, avant d'étudier sa constitution. C'est dans ce sens que nous avons orienté nos recherches.

Des caoutchoucs chlorés à refus ou plus modérément ont été préparés et soumis à un fractionnement systématique. (Chapître 1).

Après purification, nous avons étudié la composition des diverses

fractions par l'analyse élémentaire (Chapitre 2).

Nous avons ensuite déterminé les dimensions moléculaires par viscosimétrie et osmométrie (Chapitre 3).

L'étude de structure a été enfin effectuée par spectrophotométrie infra-rouge à l'aide de l'appareil Beckman I.R.2 dû à la générosité de la Rockefeller Foundation (Chapitre 4).

Les travaux décrits dans le présent mémoire ont eu pour origine une mise au point industrielle entreprise au Centre de Recherches de Jarrie de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Ils ont été poursuivis au Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Université de Lyon. Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur PRETTRE qui a mis à notre disposition toutes les ressources de son Laboratoire et nous a prodigué tout au long de nos recherches, ses conseils judicieux et toujours bienveillants.

A Monsieur MAGAT, Maître de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique qui nous a initié aux techniques du fractionnement et de l'osmométrie, nous exprimons nos vifs remerciements.

Qu'il nous soit permis d'accorder une mention toute spéciale à la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Cette Société qui, par ses nombreux contacts avec l'Université, a depuis longtemps démontré l'importance fondamentale de liaisons très étroites entre la Recherche Scientifique et la Recherche Industrielle, nous a placé dans les meilleures conditions pour une étude systématique des bases scientifiques d'une fabrication en nous détachant dans un laboratoire universitaire, et nous a puissamment encouragé par l'intérêt constant accordé à la marche de nos travaux.

Nous sommes heureux d'adresser l'expression de notre profonde gratitude à la Direction Générale de la Société, à la Direction de la Branche Chimie et au Service Général des Recherches.

Nous exprimons à Monsieur LONG, Directeur à ce service, à Lyon notre reconnaissance pour sa constante sollicitude à l'égard des Stagiaires de Recherche de la Société et son aide particulièrement efficace dans la liaison de nos travaux avec ceux des Centres de Recherches et des fabrications de la Société.

Nos remerciements s'adressent également à Messieurs DANDRES et KRAFT, ancien et nouveau Directeur du Centre de Recherches de Jarrie pour les nombreuses indications qu'ils nous ont fournies et l'attention qu'ils

ont prêtée à ce travail.

Que Messieurs les Professeurs COLONGE et PARIS trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être les membres de notre Jury.

Il nous est particulièrement agréable de remercier nos camarades du Laboratoire de Chimie Industrielle ainsi que nos camarades de la Société, et spécialement Messieurs EYRAUD, ORSINI et VIVIERE, pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la mise au point des techniques et la préparation des produits.

CHAPITRE 1

PREPARATION ET FRACTIONNEMENT des CAOUTCHOUCS CHLORES

Au cours de notre travail, nous avons étudié des produits résultant de l'action plus ou moins poussée du chlore sur le caoutchouc. Si l'on trouve actuellement dans le commerce des caoutchoucs fortement chlorés, on n'en connaît malheureusement pas les conditions de préparation. Le mode opératoire pouvant avoir une grande influence sur la constitution de ces produits, nous avons été amené à préparer nous-même, dans des conditions bien déterminées :

- 1°) des caoutchoucs chlorés à refus,
- 2°) des caoutchoucs partiellement chlorés,

qui nous ont servi de matières premières pour nos essais.

I - PREPARATION DES CAOUTCHOUCS CHLORES A REFUS -

Cette préparation consiste à soumettre des solutions de caoutchouc dans le tétrachlorure de carbone, à l'action prolongée du chlore. Pour les détails de cette opération, nous avons suivi le mode opératoire en usage à l'usine de LEVERKUSEN (I.G.F.A.) ⁽²⁵⁾.

Appareil : La dissolution et la chloration du caoutchouc sont effectuées dans le même appareil, (fig.1). Il comprend :

- 1) un ballon de trois litres à trois tubulures latérales pour la gaine thermométrique, l'introduction et le départ des gaz. Par la tubulure centrale, passe un agitateur avec joint étanche constitué par du mercure surmonté d'huile. Ce ballon est peint en noir afin d'éviter l'action de la lumière.

- 2) un dispositif d'alimentation d'air. Il se compose simplement d'un flacon de cinq litres dans lequel arrive de l'eau sous un débit régulier. L'air déplacé est desséché par barbotage dans l'acide sulfurique, avant de pénétrer dans la masse réactionnelle.

- 3) une bouteille de chlore. Les quantités de chlore envoyées sont mesurées à l'aide d'un débitmètre. Ce dernier est constitué d'un diaphragme de verre dont les deux extrémités sont réunies par un tube manométrique contenant de l'acide sulfurique. Les débitmètres à capillaires sont en effet inutilisables à cause des bouchages fréquents dus à des particules solides ar-

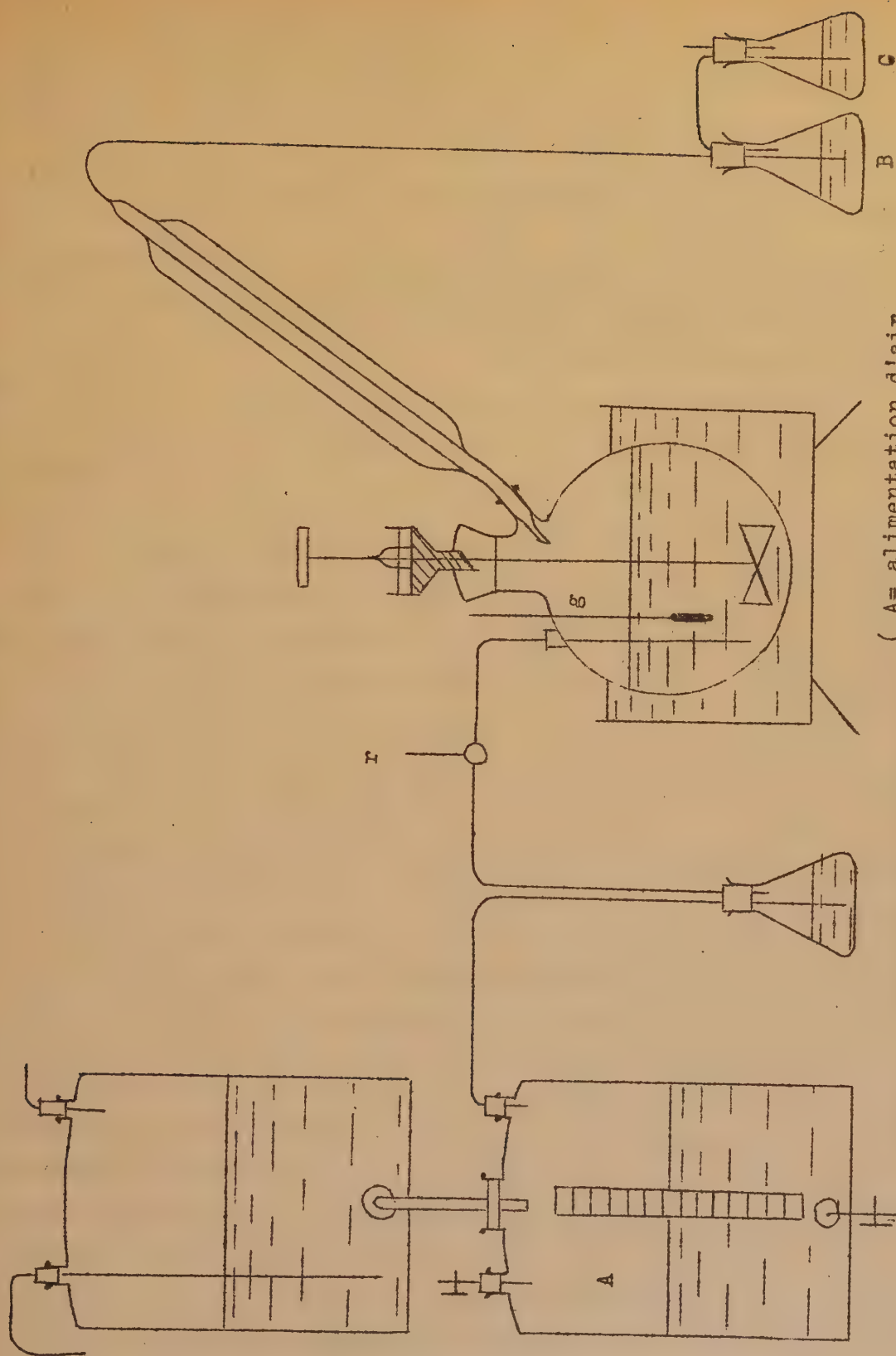


Fig.1 - APPAREIL DE CHLORATION

(A= alimentation d'air
) r= arrivée du chlore
 { g= thermomètre
 { B= flacon laveur à eau
 { C= flacon laveur à soude

rachées par le chlore aux canalisations. Ce débitmètre est étalonné avant chaque opération quoique les variations observées soient faibles. Les raccords sont en chlorure de polyvinyle, matériau un peu plus résistant au chlore que le caoutchouc.

4) un réfrigérant à reflux destiné à condenser les vapeurs de tétrachlorure de carbone.

5) un flacon laveur à eau destiné à recueillir l'acide chlorhydrique dégagé au cours de la réaction, suivi d'un flacon laveur à soude pour retenir l'excès de chlore sortant de l'appareil.

Dissolution - Le caoutchouc utilisé est du "first latex crepe" n'ayant subi aucun traitement préliminaire. 75 g. de ce produit et 2.425 g. de tétrachlorure de carbone sont placés dans le ballon réactionnel. Mais la dissolution de cet élastomère est impossible si on ne le soumet à la dégradation. C'est pourquoi nous faisons circuler de l'air dans la masse réactionnelle à la température d'ébullition (77°) selon le procédé de DYCHE-TEAGUE ⁽²⁶⁾. Grâce à ce traitement oxydant, qui dure vingt heures environ, le caoutchouc se dissout et l'on obtient une solution suffisamment fluide pour la chloration.

Chloration - Le débit de chlore est contrôlé à l'aide du débitmètre, et les gaz résiduels (acide chlorhydrique et chlore en excès) sont dosés à intervalles réguliers dans les barboteurs de queue. De cette façon, il est possible de suivre avec une précision suffisante, l'évolution de l'opération.

Le chlore est envoyé dans la solution de caoutchouc refroidie à 25°, sous un débit de 40 g/heure. Il se produit aussitôt une vive réaction exothermique accompagnée d'un dégagement important d'acide chlorhydrique. Lorsque ce dégagement se ralentit, on porte progressivement la masse réactionnelle à 50°, température qui ne sera pas dépassée au cours de la chloration. Simultanément, le débit est diminué jusqu'à 10 g. de chlore à l'heure. La dernière phase de l'opération est très lente. Aussi, malgré l'apparition des phénomènes indiquant la fin de la réaction, (en particulier, le dégagement très faible d'acide chlorhydrique), le passage du chlore à travers la solution est maintenu encore pendant deux heures, de façon à obtenir avec certitude, des produits de chloration totale.

La masse réactionnelle est ensuite dégazée par ébullition (77°). L'opération de chloration dure dix sept heures environ, le dégazage dure quatre heures.

La solution est alors neutralisée par lavages successifs à l'eau carbonatée jusqu'à ce que l'on n'observe plus de jaunissement de la phase aqueuse par l'iodure de potassium. Finalement, la solution est versée progressivement dans de l'eau à 90° : le solvant s'évapore et le caoutchouc chloré apparaît sous forme de flocons blancs que l'on sèche à l'étuve à 80°.

Nous avons préparé, selon ce procédé, deux produits A et B dont les teneurs en chlore ainsi que les viscosités mesurées en centipoises à 25° pour des solutions toluéniques à 10 g. pour 100 cm³ sont portées dans le tableau suivant :

<u>Produit</u>	<u>Cl %</u>	<u>Viscosités</u>
A	67,5	40
B	66,6	15

Au cours de ces préparations, nous avons pu, qualitativement du moins, vérifier l'existence des trois étapes de la réaction décrites par Bloomfield (¹⁹). Mais les quantités d'acide chlorhydrique dégagé au cours de nos opérations sont nettement inférieures à la quantité théorique (80 g. au lieu de 100 g.). Cet écart peut cependant s'expliquer par des pertes dues à l'imperfection de l'appareillage mal adapté à ce genre de mesures, ainsi que par les impuretés du caoutchouc utilisé.

II - PREPARATION DES CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES -

Bien que le présent travail ait été principalement consacré à l'étude de la constitution des caoutchoucs chlorés à refus, nous avons été amené en plusieurs circonstances à étudier des produits de chloration partielle. La préparation de ces produits est effectuée selon la méthode précédente. Mais à des intervalles de temps convenables, des échantillons sont prélevés sur la solution mère, de sorte qu'il est possible d'obtenir en une seule opération, des produits à diverses teneurs en chlore. Il convient de noter que la plupart des échantillons prélevés sur la solution mère, renferment en suspension des produits insolubles. Les caoutchoucs partiellement chlorés manifestent une certaine instabilité et ne peuvent être conservés longtemps. Ils doivent donc être étudiés ou utilisés peu de temps après leur préparation.

Il est souvent nécessaire de manipuler ces produits sous forme solide. Dans ce cas, on fait subir aux échantillons les opérations de dégazage et de neutralisation. Le solvant est ensuite chassé par l'eau chaude comme il est indiqué précédemment.

Ce mode de chloration est, comme nous l'avons indiqué, directement inspiré d'un procédé industriel, et ne comporte ni purification ni fractionnement du caoutchouc naturel. Les produits ainsi préparés doivent être, en conséquence, comparables aux caoutchoucs chlorés commerciaux.

Nous avons évité de purifier le crêpe de départ afin de rester le plus possible dans les conditions industrielles : les impuretés du caoutchouc peuvent, en effet, jouer un rôle catalytique et influencer sur le cours de la chloration ainsi que sur la composition des produits finaux.

De plus, ce crêpe n'a pas subi de fractionnement. Il est donc constitué par un mélange de molécules de dimensions très diverses formant la phase gel et la phase sol. De cette façon, si, comme le pensent certains auteurs, la réactivité au chlore des molécules polyisopréniques dépend de leur dimension, nos caoutchoucs chlorés doivent manifester une grande hétérogénéité dans leur composition.

En résumé, l'avantage de ce mode opératoire est de conduire selon un processus connu, à des produits comparables aux caoutchoucs chlorés commerciaux. Pour ces polymères, le degré de dispersion des masses moléculaires est certainement très élevé. Nous en avons isolé un certain nombre de fractions qui ont servi de matières premières à ce travail.



FRACTIONNEMENT

Le mode de fractionnement utilisé au cours de cette étude est la précipitation fractionnée. Le principe général de cette méthode repose sur les différences de solubilité qui existent entre des molécules, identiques dans leur constitution, mais de dimensions variables. BROENSTEDT ⁽²⁷⁾ et SCHULZ ⁽²⁸⁾ ont donné de ce phénomène une explication qualitative. HUGGINS ⁽²⁹⁾, FLORY ⁽³⁰⁾, MILLER ⁽³¹⁾, SCOTT ⁽³²⁾, GEE ⁽³³⁾, ALFREY et DOTY ⁽³⁴⁾, en ont fourni la théorie thermodynamique.

Considérons un polymère composé de molécules formées par la répétition d'un même motif de base A. Ces molécules ont pour formule générale A_n , dans laquelle, n est le degré de polymérisation compris entre les limites a et b. Les molécules A_n sont d'autant plus solubles que n est plus

faible. Si, à une solution de ce polymère, on ajoute graduellement un précipitant, le pouvoir solvant du milieu diminue et les molécules les moins solubles, c'est-à-dire les plus grosses, précipitent. On obtient par ce procédé un certain nombre de fractions de masses moléculaires moyennes différentes et comprises entre des limites plus étroites. L'indice de polymérisation moyen du premier précipité sera voisin de b , celui du dernier sera voisin de a . La détermination des dimensions moléculaires de ces fractions permet alors de connaître la répartition des masses moléculaires dans le polymère.

Essayons d'étendre cette méthode à l'analyse immédiate : pour cela, considérons le cas où l'on se trouve en présence de deux sortes de molécules A_n et B_p . Etant donné leur différence de constitution, ces molécules doivent avoir des solubilités différentes pour $n = p$. Supposons, par exemple, que la molécule B_p soit moins soluble que la molécule A_n .

Si n est compris entre a et b

et p " " entre c et d , avec $c > b$,

un fractionnement basé sur les solubilités doit permettre d'isoler chacun des deux polymères.

Mais, dans le cas général, les fonctions de répartition moléculaire de chacun des polymères sont beaucoup plus complexes. En même temps que les molécules B_{p_i} , les molécules A_{n_i} précipitent ($n_i > p_i$) de telle sorte qu'il est impossible par cette méthode d'isoler rigoureusement les deux produits en présence.

Toutefois, étant donné les différences que présentent toujours deux polymères de constitution non identiques dans leur solubilité et dans leur courbe de répartition moléculaire, le rapport pondéral de chaque polymère dans les diverses fractions variera généralement d'une fraction à l'autre.

L'analyse de ces fractions doit donc permettre, le plus souvent, de mettre en évidence une hétérogénéité, indice certain de la coexistence de plusieurs constituants.

I - PRECIPITATION FRACTIONNEE APPLIQUEE AUX CAOUTCHOUCS

CHLORES A REFUS -

Mode opératoire - Le principal inconvénient de la précipitation fractionnée est de conduire à des volumes de liquide démesurés, qu'il est toujours difficile de manipuler dans un laboratoire. On a donc intérêt à limiter,

dans la mesure du possible, le volume de la solution. Grâce à la faible viscosité des caoutchoucs chlorés à refus, nous avons pu opérer sur des solutions toluéniques à 7% .

20 g. de produit environ sont dissous dans 300 cm³ de toluène. La solution obtenue étant légèrement trouble, on la laisse décanter. Au bout d'une dizaine de jours, la solution est devenue transparente et l'on observe, au fond du récipient, un dépôt noirâtre constitué probablement par des impuretés minérales provenant du caoutchouc naturel. Après décantation, la solution est filtrée sur laine de verre, et soumise au fractionnement.

Les précipitants sont des liquides miscibles en toutes proportions au toluène et dans lesquels le caoutchouc chloré est insoluble. Le méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'éther éthylique et l'éter de pétrole, remplissent ces conditions. Mais, comme nous l'avons déjà signalé, on a intérêt à limiter le plus possible le volume de la solution. En conséquence, il faut choisir un bon précipitant, sinon le volume de la solution mère deviendrait considérable en fin de fractionnement. Le méthanol de préférence, ou l'éthanol, conviennent à cette opération, l'éther éthylique, l'éter de pétrole et l'acétone sont à rejeter.

A la solution transparente de caoutchouc chloré, on ajoute, à la burette, des quantités progressives de précipitant, tout en agitant énergiquement. Cette agitation est indispensable; il faut en effet éviter les surconcentrations locales en alcool qui feraient précipiter le polymère sous forme solide : dans ce cas l'opération n'aurait aucun sens. Après addition d'un certain volume de précipitant, la solution prend un aspect laiteux. On la laisse reposer, et au bout de quelques heures, on remarque dans le récipient, la présence de deux phases homogènes transparentes :

- une phase inférieure très visqueuse, dénommée coacervat, qui contient la fraction de polymère précipitée,
- une phase supérieure fluide, constituée par la solution mère.

La solution est séparée du coacervat par décantation. Le coacervat renferme, à côté des molécules de polymère précipitées qui ont perdu, au moins en partie, leur solvant de gonflement, une phase intersticielle constituée par le mélange toluène-alcool. Dans ce liquide, se trouvent des molécules solubles. Afin de les éliminer, le coacervat est redissous dans le toluène, puis reprécipité par l'alcool de façon incomplète. La présence

de molécules plus solubles est ainsi évitée. Ce deuxième coacervat constitue la première fraction. La solution qui surnage est décantée et ajoutée à la solution mère. L'opération est poursuivie sur la solution mère et l'on sépare ainsi une dizaine de fractions de 2 g. environ.

La fin du fractionnement est pénible à cause du volume important de solution que l'on doit manipuler (4 à 5 litres). C'est pourquoi, quand ce volume devient trop considérable, on élimine une grande partie du liquide par évaporation sous vide jusqu'à n'avoir plus que 100 cm³ environ de solution. On peut alors poursuivre le fractionnement plus facilement.

Sur chacun des produits A et B nous avons obtenu six fractions.

Remarques -

1°) Les caoutchoucs chlorés à refus étant stables à la température ordinaire, il n'y a aucune précaution spéciale à prendre au cours du fractionnement pour éviter une détérioration éventuelle.

2°) La température influe peu sur la solubilité du caoutchouc chloré. Il n'y a pas lieu, en conséquence, d'effectuer le fractionnement dans un appareil thermostatisé.

II - PRECIPITATION FRACTIONNEE APPLIQUEE AUX CAOUTCHOUCS PARTIELLEMENT CHLORES -

Les caoutchoucs chlorés titrant plus de 60% de chlore sont suffisamment solubles et stables pour être fractionnés selon la méthode précédente. Mais nous avons aussi étudié des produits titrant de 40 à 60% de chlore, qui ont des propriétés fort différentes de celles des caoutchoucs chlorés à refus.

Nous avons déjà noté, au cours de leur préparation, que les échantillons prélevés sur la masse réactionnelle étaient hétérogènes. Ces produits renferment donc une fraction insoluble qu'il faut éliminer. D'autre part, sous l'effet de la température ou de la lumière, ces substances perdent de petites quantités d'acide chlorhydrique. Cette perte s'accompagne de modifications structurales profondes; si la substance est conservée à l'état solide, elle jaunit et devient progressivement insoluble. Par contre, quand le produit est conservé en solution diluée, il ne se produit pas d'insolubilisation.

Ces modifications se produisent même à l'obscurité et à la température ordinaire. Au cours de l'étude, il faut donc prendre les précautions

suivantes :

1°) éviter les traitements thermiques,

2°) utiliser ces produits le plus rapidement possible et les conserver à l'état de solutions diluées.

Mode opératoire - Le produit solide obtenu par une rapide précipitation dans l'eau chaude ne doit pas être séché à l'étuve.

On le traite par des mélanges alcool-éther de plus en plus riches en éther, opérations qui éliminent l'eau. L'éther et l'alcool sont chassés par action du vide.

Le polymère est alors placé dans le toluène, en évitant toute agitation. La partie soluble passe en solution, la partie insoluble reste au fond du récipient. Après décantation et filtration sur laine de verre, la solution est soumise au fractionnement déjà décrit. Les coacervats obtenus sont mis en solutions diluées que l'on conserve à l'abri de la lumière.

°
° °
°

CHAPITRE 2

PURIFICATION ET ANALYSE ELEMENTAIRE DES FRACTIONS DE CAOUTCHOUCS CHLORES.

On sait que le caoutchouc naturel renferme en plus de l'hydrocarbure polyisoprénique $(C_5H_8)_n$, 6 à 8% d'impuretés minérales et organiques. Ces dernières sont constituées par des protéines, des acides gras et des résines. Ces impuretés, plus ou moins modifiées par l'action du chlore, doivent se retrouver dans le caoutchouc chloré, qui peut contenir, en outre, des substances minérales provenant de l'opération de neutralisation. Les impuretés minérales et certaines impuretés organiques sont éliminées par la décantation qui précède chaque fractionnement : le sédiment est une matière brune englobée dans une substance gélatineuse.

Nous verrons par la suite qu'une partie des impuretés organiques se trouve dans la première fraction. Le reste ne précipite pas au cours des opérations, mais par évaporation de la solution mère, après le fractionnement, se retrouve sous forme d'une poudre jaunâtre.

Mais une autre impureté a été introduite au cours du fractionnement : le solvant, qui se trouve dans les coacervats. Pour obtenir des analyses correctes, il faut l'éliminer complètement.

I - ETUDE DE L'ELIMINATION DES SOLVANTS -

Le coacervat de la quatrième fraction du produit A renfermant du toluène, a été porté à l'étuve pendant 9 heures à 90°. A la suite de ce traitement, il se présente sous forme d'un film jaune, dur et cassant, de 2 mm. d'épaisseur environ. Il est alors placé à température ordinaire sous le vide de la pompe à diffusion (1/1000 mm.) et pesé périodiquement. Les résultats des pesées sont portés dans le tableau suivant :

<u>Temps</u> (heures)	<u>Poids de substance</u> (g.)	<u>Perte de poids</u> (g.)	<u>Perte de poids</u> (%)
0	3,538		
1	3,406	0,132	4
4	3,393	0,145	4,4
18	3,346	0,192	5,8
66	3,285	0,253	7,7

Le produit placé alors sous vide à la température de 75° n'accuse plus de perte de poids : il doit être considéré comme exempt de solvant. Ces résultats montrent qu'un simple traitement thermique de quelques heures ne peut éliminer le solvant résiduaire contenu dans un film de caoutchouc chloré. Quant à l'action du vide poussé, pour être efficace, elle doit être prolongée.

Nous avons alors étudié l'intérêt d'une méthode utilisée par BAXTER et MOORE ⁽⁸⁾ puis reprise ensuite par BLOOMFIELD ⁽¹⁹⁾. Ces auteurs traitent des solutions diluées de caoutchouc chloré par un grand excès de méthanol bouillant : dans ce procédé, le solvant est extrait par le méthanol et le caoutchouc chloré précipite sous forme de flocons blancs. Nous avons traité de cette façon la fraction 4 A.

L'appareil utilisé pour l'opération se compose d'un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant à reflux, avec une tubulure latérale destinée à recevoir une boule à brome. 700 cm³ de méthanol sont versés dans le ballon et portés à l'ébullition. Une solution du produit à 3% dans le toluène est versée goutte à goutte, par la boule à brome, dans le méthanol bouillant. Le caoutchouc chloré apparaît sous forme de flocons blancs. Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à 80° pendant cinq heures. A la suite de ce traitement, l'action du vide poussé à 65° ne fait apparaître aucune perte de poids. On peut donc considérer ce procédé simple comme satisfaisant. C'est celui que nous avons adopté pour chasser le solvant résiduaire des fractions, avant de les soumettre à l'analyse.

Dans le cas des caoutchoucs fortement chlorés, nous utilisons le mode opératoire précédent. Mais quand on opère sur des caoutchoucs partiellement chlorés, les effets thermiques doivent être évités. Dans ce cas le produit dissous dans le sulfure de carbone est versé dans le méthanol porté à l'ébullition à 30° par action du vide de la trompe à eau. Le produit séché à l'air est ensuite placé quelques heures sous vide poussé.

II - DOSAGES DU CHLORE DANS LES FRACTIONS DE CAOUTCHOUCS CHLORES -

METHODE - Le chlore est dosé par semimicroanalyse selon la méthode de PARR ⁽³⁵⁾. Elle consiste à minéraliser dans une bombe en nickel avec joint d'aluminium, 20 à 50 mg. de substance par le mélange suivant :

(2 g. de peroxyde de sodium
)
(0,2 g. de nitrate de potassium
)
(0,2 g. d'amidon

La substance pesée au 1/20 de mg. et mélangée intimement aux réactifs est placée dans la bombe. Cette dernière est alors portée sur une petite flamme qui vient lécher la partie inférieure. Au bout d'une minute environ, des crépitements se font généralement entendre; ils indiquent la fin de la minéralisation. S'ils n'ont pas été perçus, le chauffage est poursuivi pendant deux minutes.

Après refroidissement, la bombe est ouverte et la substance minérale est recueillie par lavages à l'eau dans un bécher de 100 cm³. La solution obtenue est chauffée quelques minutes à douce ébullition de façon à décomposer le peroxyde de sodium en excès. On ajoute ensuite 2,5 cm³ d'acide sulfurique Merck en évitant les projections. Il suffit alors de doser les ions Cl⁻, dans la solution.

Le dosage du chlore est effectué potentiométriquement par le nitrate d'argent N/25. Plutôt que d'utiliser l'électrode de référence au calomel, qui risque d'introduire des ions Cl⁻ dans la solution à doser, nous avons préféré l'électrode à iodure d'argent. Elle est préparée en agitant de l'iodure d'argent fraîchement préparé dans une solution à 10% de nitrate de potassium. Dans la solution ainsi préparée plonge une lame d'argent (fig.2). L'électrode de titrage est en argent. Les deux électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiomètre. Avec ce dispositif, il n'y a pas besoin d'amplificateur; de plus les sauts de potentiel sont d'une importance telle que l'on peut apprécier le point équivalent, avec une précision bien supérieure à celle de la burette (fig.3).

La burette au 1/20 de cm³ que nous utilisons a été corrigée par un étalonnage. De plus, toute la verrerie a été étalonnée. Un dosage à blanc des réactifs de minéralisation a permis de déterminer leur teneur en chlore. Dans ces conditions, la précision du dosage volumétrique vérifiée sur une solution N/25 de ClK est de l'ordre de 0,3 % .

Remarques - Au cours de nos premiers essais, nous avons utilisé une électrode de référence au chlorure d'argent. Théoriquement, avec une telle électrode, le virage doit se produire au potentiel zéro, ce que nous avons pu vérifier expérimentalement. Malheureusement, le chlorure d'argent est très sensible à l'action de la lumière, et cette électrode devient rapide-

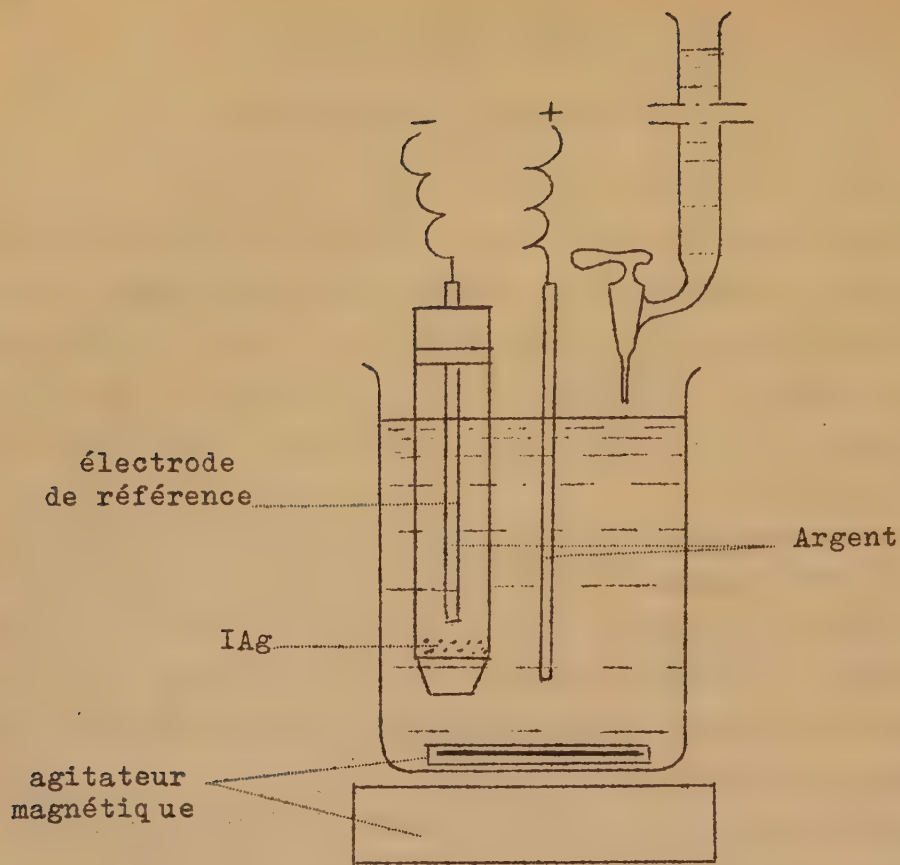


Fig.2 - APPAREIL DE DOSAGE DU CHLORE

millivolts
400

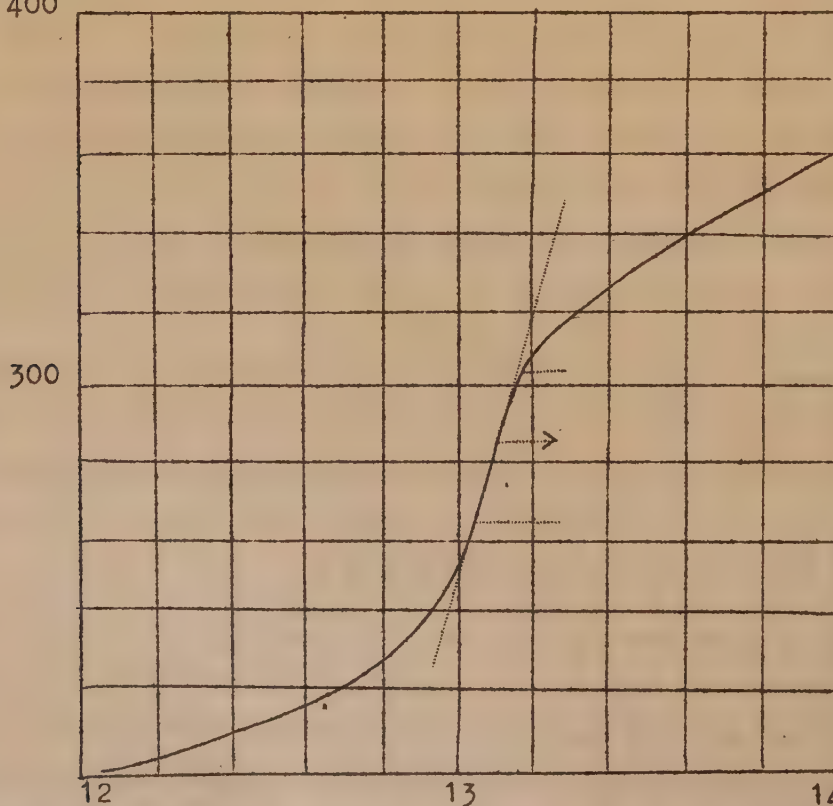


Fig.3- Variations de potentiel au cours du dosage du chlore

NO₃Ag N/25

ment inutilisable. D'ailleurs, la transformation sous l'influence de la lumière du chlorure d'argent précipité par la réaction de titrage peut perturber complètement la courbe des variations de potentiel. Il faut donc éviter d'opérer en présence d'une lumière solaire trop vive.

RESULTATS -

1°) Caoutchoucs chlorés à refus : Les produits A et B ont été séparés chacun en six fractions. Les poids des fractions obtenues sont portés dans le tableau II. Il apparaît que le rendement de l'opération est faible et ne dépasse pas 70%. Les pertes proviennent de l'élimination du solvant; une partie du produit restant dans le méthanol sous forme d'une fine suspension qui se décante très difficilement.

Dans le même tableau sont portés les résultats analytiques :

- 1 - dosages de chlore
- 2 - dosages carbone/hydrogène effectués par le laboratoire d'analyses de la B.A.S.F. (+)

La première fraction de chacun des produits A et B a une teneur en chlore plus faible. Ceci est dû à la présence d'impuretés. En effet ces fractions renferment des substances minérales qui se retrouvent après combustion sous forme de cendres. Toutes les autres fractions ont pratiquement la même teneur en chlore : 65,5 %, l'écart relatif entre les valeurs extrêmes étant de 1%.

On peut conclure que les caoutchoucs chlorés à refus sont homogènes dans leur composition, du moins à l'échelle du fractionnement et dans les limites de précision des méthodes analytiques employées. D'autre part, l'analyse ne nous a pas permis de déceler la présence d'autres éléments que le chlore, le carbone et l'hydrogène.

En prenant la moyenne des résultats analytiques des diverses fractions, nous trouvons :

Cl %	=	65,46
C %	=	31,55
H %	=	3,34

(+) Nous exprimons au Docteur Wurschmitt, Directeur de ce laboratoire, nos vifs remerciements.

TABLEAU II
CAOUTCHOUC CHLORE A

Poids de substance mise en oeuvre: 25 g.

Fraction	Poids	Teneur en chlore % (essais)	Teneur moyenne en chlore	C %	H %	Observations
1 A	0,420	59,1; 57	58			cendres
2 A	3,530	65,16; 65,17	65,2	31,57	3,37	
3 A	3,465	65,54; 65,43	65,5	31,38	3,18	
4 A	4,170	65,31; 65,53	65,4	31,42	3,34	
5 A	3,250	65,27; 65,12	65,2	32,00	3,21	
6 A	1,870	65,82; 65,94; 65,82	65,8	31,12	3,61	

CAOUTCHOUC CHLORE B

Poids de substance mise en oeuvre: 24 g.

1 B	1,230	63,64; 63,51	63,6	31,42	3,24	cendres 1,5 %
2 B	3,00	65,56; 65,4	65,5	31,05	3,36	
3 B	2,9	65,3 ; 65,55	65,4	31,56	3,45	
4 B	2,6	65,53; 65,51	65,5	31,33	3,19	
5 B	3,00	65,56; 65,85	65,7	32,32	3,38	
6 B	2,0	65,52; 65,21	65,4	31,78	3,33	

Dans le tableau suivant, nous avons porté les différentes formules proposées pour le caoutchouc chloré et calculé les teneurs en chlore carbone et hydrogène correspondantes :

<u>Formule</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>
$(C_{10}H_{12}Cl_8)_n$	68,24	28,84	2,88
$(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$	65,42	31,62	2,90
$(C_{10}H_{13}Cl_7)_n$	65,08	31,45	3,40

Nos résultats analytiques ne sont pas du tout en accord avec la formule $(C_{10}H_{12}Cl_8)_n$. Ils sont, par contre, très voisins des formules $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$ et $(C_{10}H_{13}Cl_7)_n$ et par conséquent en accord avec les résultats de Mac Gavack (11) et de Baxter (18) ainsi qu'avec ceux de Bloomfield (19) sur des produits non fractionnés. Mais il est très difficile de faire un choix entre ces deux formules: Si l'on considère, en effet, la teneur en chlore, la formule en H_{11} semblerait convenir. Quant aux dosages d'hydrogène qui, malgré tout, donnent généralement des résultats par excès, ils s'accorderaient mieux avec la formule en H_{13} . Nous admettons donc que les caoutchoucs chlorés à refus répondent à la formule $(C_{10}H_xCl_7)_n$, x étant voisin de 10.

Les produits A et B ont été préparés à des températures ne dépassant pas 50°. Bloomfield, qui a travaillé à 76°, obtient des caoutchoucs chlorés de même composition, ce qui nous permet de conclure que la température de réaction est sans influence sur la composition centésimale des caoutchoucs chlorés.

Comment se fait-il alors que certains auteurs aient obtenu des produits plus fortement chlorés en opérant pratiquement dans les mêmes conditions? Il est permis de supposer que les divergences sont dues au fait que ces chercheurs n'ont pu éliminer complètement leur solvant, ce qui a faussé les résultats analytiques. En effet, le produit A non purifié titrait 67,5 % de chlore, et le produit B, 66,6 %. Cet écart dans les teneurs en chlore est dû à la présence, dans les produits bruts, de tétrachlorure de carbone provenant de la préparation. Pour les teneurs en chlore plus faibles, de l'ordre de 62 % trouvées par certains auteurs (36), il faut rechercher l'explication dans l'emploi, au cours des divers traitements de fractionnement, d'un solvant non chloré que le séchage à l'étuve ne peut chasser complètement, comme nous l'avons montré dans l'étude

préliminaire d'élimination des solvants.

Le fractionnement ne mettant pas en évidence la coexistence de plusieurs composés, les diverses fractions doivent avoir des masses moléculaires différentes. C'est ce que confirment les études de poids moléculaires résumées dans le chapitre suivant.

Cependant, les résultats du présent travail tendent déjà à prouver que par action poussée du chlore, sur les polyisoprènes, on obtient des composés chlorés répondant à la formule $(C_{10}H_xCl_7)_n$, quelle que soit leur masse moléculaire, x étant voisin de 10.

2°) Caoutchoucs partiellement chlorés : Au cours de nos travaux de spectrophotométrie infrarouge (chap.4), nous avons été amené à étudier des caoutchoucs partiellement chlorés, que nous avons préparés et fractionnés selon les méthodes précédemment décrites.

Les résultats des fractionnements et les dosages de chlore sont portés dans le tableau III.

Il apparaît, d'après ce tableau, que jusqu'à une teneur en chlore voisine de 60 %, les produits renferment une fraction insoluble. Cette fraction est plus pauvre en chlore que les fractions solubles, probablement à cause de la présence d'impuretés. Mais toutes les autres fractions d'un même produit ont des teneurs en chlore voisines. On peut donc conclure que la masse moléculaire n'est pas un facteur de vitesse de la réaction de chloration, du moins à partir d'une teneur en chlore de 40 %. Pour des valeurs plus faibles, de l'ordre de 20 %, les travaux de Van Amerongen (²³) et collaborateurs montrent que les produits sont fortement hétérogènes dans leur composition.

En résumé,

- Les caoutchoucs chlorés solubles titrant de 40 à 65,5 de chlore sont de composition homogène,

- Pour des teneurs en chlore inférieures à 60 %, il se trouve dans les produits une fraction insoluble,

- Les caoutchoucs chlorés à refus répondent à la formule $(C_{10}H_xCl_7)_n$.

Il reste à déterminer les dimensions moléculaires des diverses fractions des caoutchoucs chlorés à refus A et B. C'est ce qui a été

TABLEAU III

Composition centésimale des caoutchoucs partiellement chlorés

Echantillon 1 :

<u>Fraction</u>	<u>Poids</u>	<u>Teneur en chlore %</u>
1) Insoluble	0 g,340	17,3 ; 23,6 ; 26
2) Fraction	0 g,287	42,9
3) Fraction	0 g,475	43,5
4) Fraction	0 g,440	42,9

Echantillon 2 :

1) Insoluble	0 g,190	40,4 ; 49,7
2) Fraction	0 g,300	54,3
3) Fraction	0 g,625	54,5

Echantillon 3 :

1) Insoluble	0 g,118	49,6 ; 51,1
2) Fraction	0 g,586	59,6
3) Fraction	0 g,660	61,23
4) Fraction	0 g,310	61,0

Echantillon 4 :

1) Fraction	0 g,332	
2) Fraction	1 g,817	
3) Fraction	1 g,687	63,2
4) Fraction	2 g,345	63
5) Fraction	3 g,030	62,1
6) Fraction	1 g,210	62,3
7) Fraction	2 g,385	62
8) Fraction	2 g,130	63,3
9) Fraction	3 g,513	62,4

fait en utilisant les méthodes viscosimétrique et osmométrique. Pour les caoutchoucs chlorés titrant moins de 60% de chlore, leur instabilité rend illusoire de telles mesures.

CHAPITRE 3

ETUDE DES DIMENSIONS MOLECULAIRES DES FRACTIONS DE CAOUTCHOUCS CHLORES.

Les caoutchoucs chlorés, comme toutes les substances fortement polymérisées, sont des mélanges de molécules de tailles diverses. Si le fractionnement permet d'en réduire la dispersion, il est par contre incapable de fournir des fractions constituées de molécules identiques. Par conséquent, les paramètres qui définissent ces fractions ne peuvent être que des valeurs moyennes. LANSING et KRAEMER (³⁷ et ³⁸) ont montré qu'il y a lieu de distinguer la masse moléculaire moyenne numérale M_n et la masse moléculaire moyenne pondérale M_p . Si l'on désigne par n_i le nombre de chaînes de masse moléculaire M_i , M_n et M_p sont définis par les relations :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad M_p = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

La viscosimétrie permet de déterminer les masses moléculaires moyennes pondérales, l'osmométrie les masses moléculaires moyennes numérales. En conséquence, les valeurs fournies par ces deux méthodes ne sont comparables que si

$$M_p \neq M_n$$

ce qui a lieu lorsque la dispersion moléculaire est faible.

Viscosimétrie - La viscosimétrie est basée sur la détermination de la viscosité intrinsèque désignée généralement par le symbole $[\eta]$. Cette valeur est la limite, quand c tend vers zéro, de l'expression :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c} \quad (1)$$

dans laquelle η_0 est la viscosité du solvant pur,

η est la viscosité d'une solution de concentration c du polymère étudié. Les viscosités sont généralement exprimées en secondes, et les concentrations en grammes de polymère pour 100 cm³ de solution.

En posant $\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r$, l'expression (1) devient $\frac{\eta_r - 1}{c}$

La viscosité intrinsèque peut être déterminée par une expression différente. En effet, $\eta_r - 1$ est un infiniment petit quand c tend vers zéro.

C'est le premier terme du développement de :

$$L \left[(\eta_r - 1) + 1 \right] = L\eta_r$$

$$\frac{\eta_r - 1}{c} \text{ est donc équivalent à } \frac{1}{c} L\eta_r.$$

Pour les faibles valeurs de c , $L\eta_r$ est effectivement proportionnel à c :

$$L\eta_r = [\eta] c$$

La pente de la droite obtenue donne la viscosité intrinsèque.

Appareil - Nous avons utilisé un viscosimètre du type OSTWALD représenté sur la figure 4. Le capillaire est de dimensions telles que les temps d'écoulement du toluène entre les repères A et B soient de 100 secondes environ à 25°. L'autre branche comprend une boule inférieure surmontée d'un tube gradué en millimètres, ce qui permet de repérer le niveau du liquide après chaque détermination. La courbe d'étalonnage donnant le temps d'écoulement t_0 du solvant en fonction du niveau d'affleurement, a été construite au préalable.

Avec cet appareil, pour étudier une solution, il n'est pas nécessaire d'utiliser un volume exact de liquide. Il suffit de déterminer le temps t d'écoulement et de repérer le niveau d'affleurement; la courbe d'étalonnage fournit la valeur t_0 d'où l'on tire :

$$\frac{t}{t_0} = \eta_r$$

Toutes les mesures de viscosité ont été faites à la température de $25^\circ \pm 0,02$.

Résultats - Les viscosités des fractions des caoutchoucs chlorés A et B précédemment étudiées ont été déterminées dans les solvants suivants :

- 1) toluène pur séché sur sodium
- 2) dichloréthane symétrique
- 3) tétrachlorure de carbone

Les résultats expérimentaux des deux premières séries de mesures sont portés sur les figures 5 et 6. A chaque fraction, correspond une droite représentant les variations de $\log \eta_r$ en fonction de la concentration c (g/100 cm³)

A partir de ces droites, les viscosités intrinsèques sont données immédiatement par la formule :

$$[\eta] = \frac{2,3 \log \eta_r}{c}$$

et reportées dans le tableau IV.

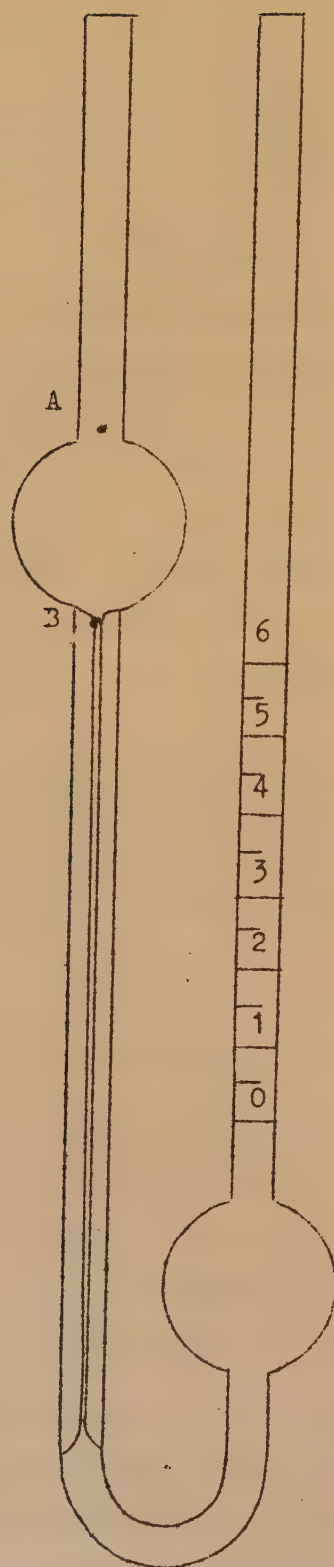


Fig.4 - VISCOSIMETRE

TABLEAU IV

Viscosités intrinsèques

CAOUTCHOUC CHLORE A

<u>Fraction</u>	<u>Toluène</u>	<u>Dichlorethane</u>	<u>Tétrachlorure de carbone</u>
1 A	1,52	2,02	1,26
2 A	1,0	1,38	0,900
3 A	0,720	0,966	0,670
4 A	0,520	0,706	0,500
5 A	0,390	0,492	0,380
6 A	0,220	0,277	0,227

CAOUTCHOUC CHLORE B

<u>Fraction</u>	<u>Toluène</u>	<u>Dichlorethane</u>	<u>Tétrachlorure de carbone</u>
1 B	0,455	0,625	0,448
2 B	0,405	0,552	0,404
3 B	0,353	0,480	0,362
4 B	0,290	0,400	0,304
5 B	0,239	0,303	0,247
6 B	0,163	0,212	0,180

La précision de ces mesures est de 2% environ.

Il apparait que pour une même fraction, les viscosités dans le toluène et le tétrachlorure de carbone sont du même ordre de grandeur. Par contre, les viscosités dans le dichloréthane sont nettement supérieures.

Pour chacun de ces solvants, ces valeurs diminuent régulièrement de la première à la dernière fraction, ce qui indique déjà une forte dispersion moléculaire.

Des mesures de pression osmotiques sont toutefois nécessaires pour déterminer en valeur absolue les masses moléculaires.

$\log \frac{\eta}{\eta_0}$
0,4

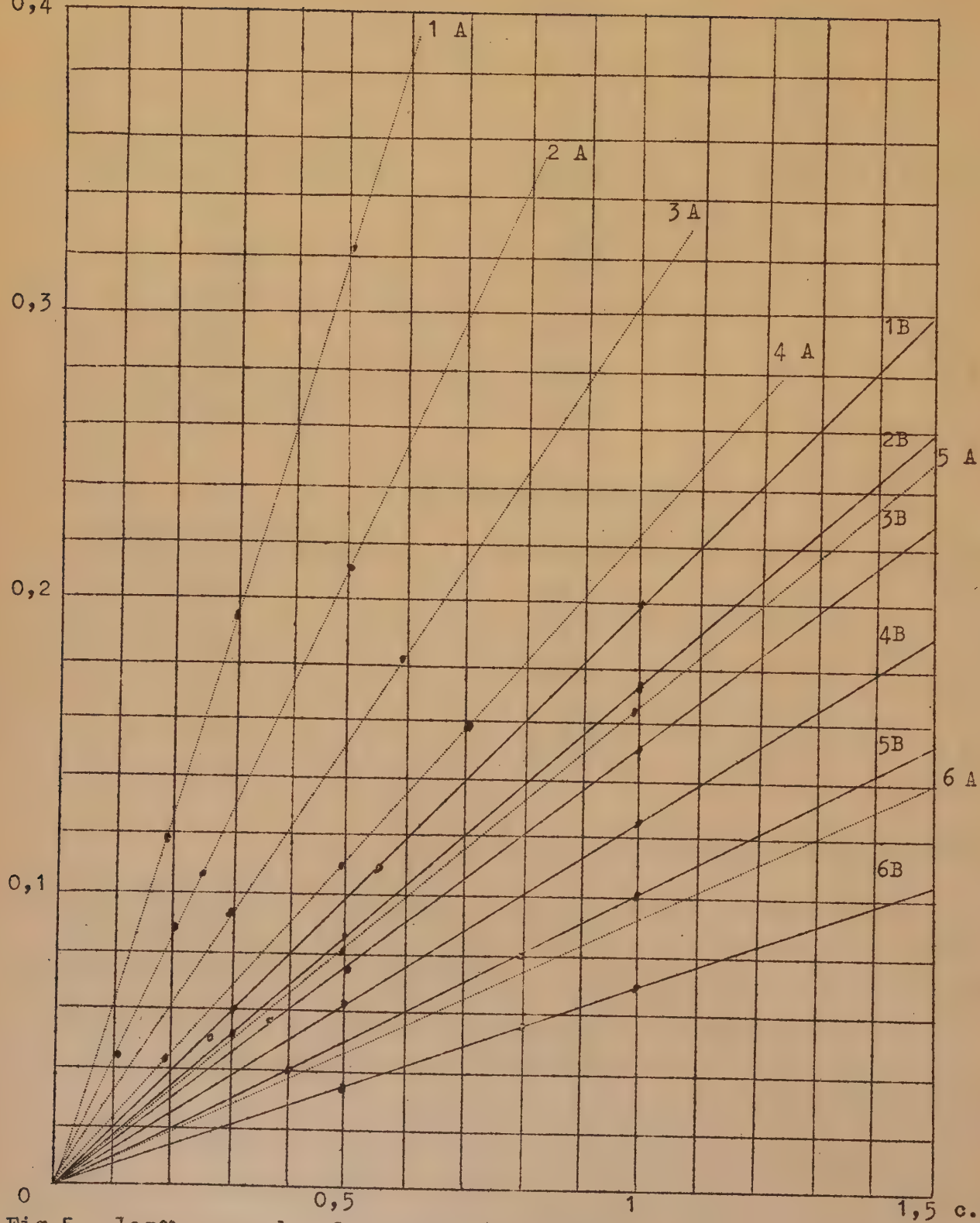


Fig.5 - $\log \eta_r$ pour les fractions de caoutchoucs chlorés A et B en solution dans le toluène

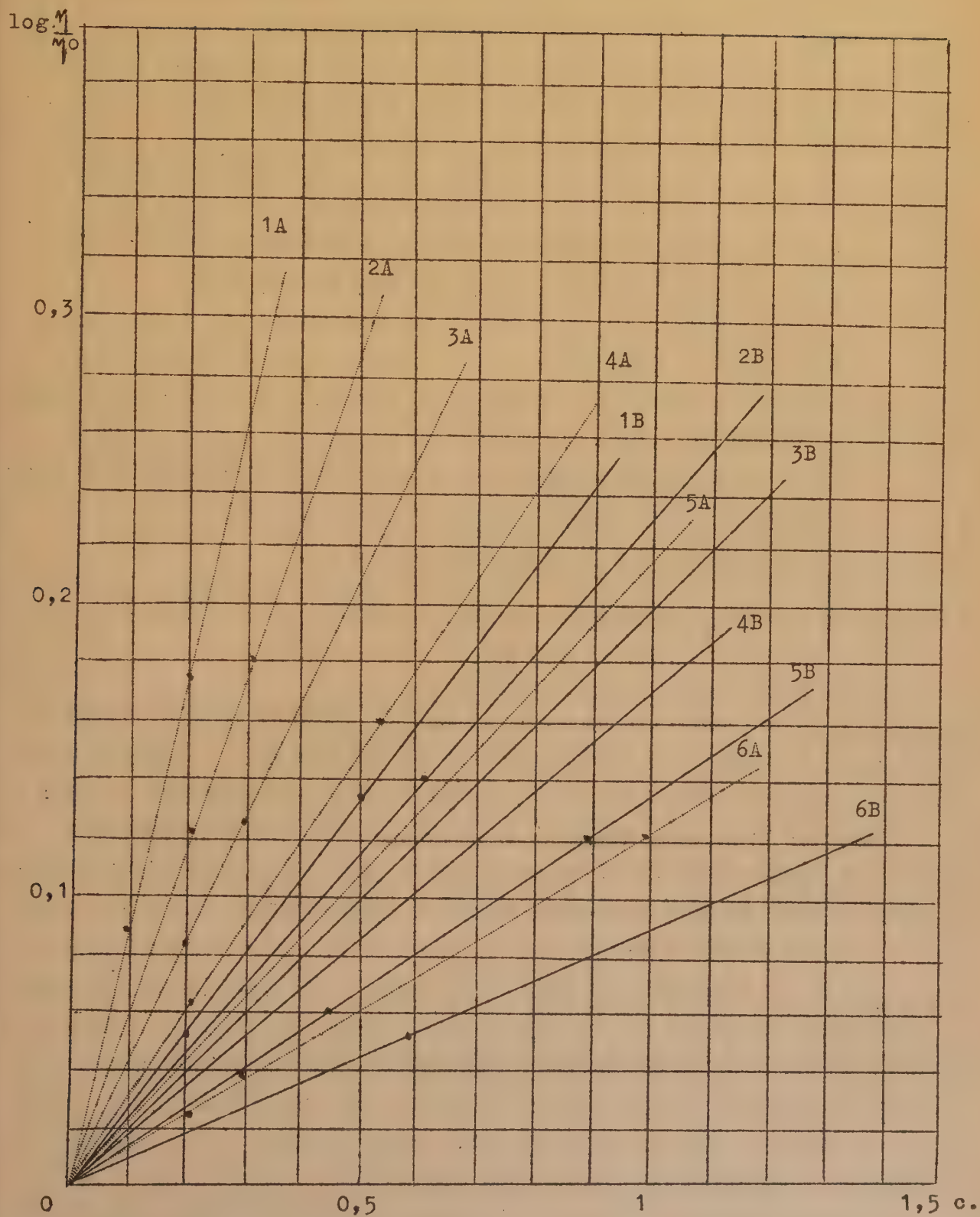


Fig.6 - $\log \eta_r$ pour les fractions de caoutchoucs chlorés A et B en solution dans le dichlorethane.

Osmométrie - Le principe de l'osmométrie peut se résumer très brièvement:

Quand on place entre une solution de polymère et le solvant pur une membrane semi-perméable, on observe du côté de la solution une pression mesurable : c'est la pression osmotique.

Il a été constaté de façon empirique que la pression osmotique d'une solution diluée de polymère peut être représentée par la relation:

$$\frac{P}{c} = A + Bc \quad (2)$$

dans laquelle :

- (P est la pression osmotique mesurée par exemple en cm. de solution
- (c la concentration en g. pour 100 cm.³ de solution
- (A et B des constantes.

L'équation (2) n'est généralement vérifiée que pour les concentrations inférieures à 0,5% .

En portant P/c en fonction de c, on obtient donc une droite dont

l'ordonnée à l'origine fournit la valeur A

et le coefficient angulaire la valeur B

A est lié à la masse moléculaire moyenne numérale par la relation,

$$A = \frac{RT}{M_n} \quad (3)$$

La connaissance de cette valeur permet donc de déterminer M_n . Quant au coefficient angulaire B, il rend compte de la chaleur et de l'entropie de mélange du système considéré (³⁹). Les résultats expérimentaux et leur interprétation théorique montrent que, pour un solvant et un polymère donnés, B est indépendant du poids moléculaire. Effectivement, l'étude dans un même solvant de diverses fractions d'un même polymère fournit une série de droites parallèles.

Appareillage et méthode de mesure : L'appareil utilisé est un osmomètre du type FUOSS et MEAD (⁴⁰) en usage à la B.A.S.F. Il se compose de deux plaques massives en acier inoxydable de 20 mm. environ d'épaisseur et de 150 mm. de diamètre sur les faces desquelles ont été ménagées des rainures concentriques reliées diamétralement. Un tube capillaire servant à la mesure est fixé à chacune des plaques.

La thermostatisation de cet appareil est réalisée par une circulation d'eau à $25^\circ \pm 0,01$ à travers la double enveloppe métallique

fixée à chacun de ses deux éléments.

Nous avons utilisé, dans toutes ces mesures, le toluène comme solvant. Les membranes semi-perméables sont des membranes ultracella-filter feinst provenant de la Membranfilter-Gesellschaft Sartorius-Werke A.G. und Co. à GOETTINGEN. Elles sont conservées dans l'eau. Pour être utilisables, la membrane doit être gonflée de toluène. Pour cela on la plonge successivement, et chaque fois, durant plusieurs heures, dans des mélanges eau-alcool de plus en plus riches en alcool à 95°, puis dans des mélanges alcool-toluène et finalement dans le toluène pur.

On serre alors la membrane entre les deux plaques de l'osmomètre et on la laisse une dizaine de jours en présence de toluène pur. Ce vieillissement est indispensable pour l'obtention de résultats sûrs. Pour effectuer une mesure, les deux compartiments de l'osmomètre sont remplis, l'un de la solution toluénique à étudier, l'autre de toluène pur, les bulles d'air sont chassées et la dénivellation mesurée à l'aide de cathétomètre. L'équilibre osmotique est lent à s'établir. Plutôt que d'attendre l'équilibre, il est préférable d'utiliser une méthode semi-dynamique plus rapide. Elle consiste à établir une dénivellation présumée que l'on corrige progressivement suivant les variations de niveau observées. Lorsque la dénivellation est demeurée constante pendant trois heures, on peut l'assimiler à la pression osmotique.

Dans le cas particulier du caoutchouc chloré, nous avons mis en évidence une adsorption importante de ce polymère sur la membrane, de sorte que la concentration de la solution à l'équilibre osmotique est inférieure à la concentration initiale : ainsi une solution de la fraction 2 A à la concentration initiale de 0,5% ne titrait plus, après la mesure, que 0,44%. Or, seules interviennent dans la pression osmotique les molécules cinétiquement actives. Autrement dit, pour le calcul des masses moléculaires, il faut utiliser uniquement les concentrations à l'équilibre.

Nous avons donc opéré de la façon suivante :

Au cours de l'étude d'une même fraction aucun rinçage n'est effectué du côté solution, mais après chaque mesure nous déterminons la viscosité relative de la solution, ce qui permet, en nous reportant aux droites de la figure 5, d'en connaître la concentration exacte.

Dans le cas des fractions 6 A et 6 B, de faible viscosité, les concentrations ont été déterminées par évaporation sous vide poussé d'un

volume mesuré de solution et pesée du résidu.

Quand l'étude d'une fraction est terminée, ce qui nécessite plusieurs mesures à des concentrations différentes, la membrane est soumise à une désorption poussée, par rinçages successifs au toluène pur. On passe alors à l'étude de la fraction suivante.

Les mesures ont toujours été effectuées dans l'ordre du fractionnement, les fractions de tête étant étudiées les premières.

Nous avons opéré ainsi pour minimiser l'effet dû à l'adsorption de molécules des fractions précédentes. Ces molécules étant de dimensions plus grandes n'auraient augmenté de façon appréciable la pression osmotique dans le cas où les rinçages successifs ne les auraient pas complètement éliminées.

Résultats - Les résultats expérimentaux de ces mesures sont portés sur la figure 7 dont les droites, correspondant chacune à une fraction, représentent les variations de P/c en fonction de c . Elles sont sensiblement parallèles. Nous n'avons pu effectuer que deux mesures sur les fractions 5 A, 5 B et 6 B, par insuffisance de produit.

Les masses moléculaires moyennes numériques de chacune des fractions, calculées par application de la formule $RT/M_n = A$ sont portées dans le tableau V.

TABLEAU V

<u>Caoutchouc chloré A</u>		<u>Caoutchouc chloré B</u>	
<u>Fraction</u>	<u>M_n</u>	<u>Fraction</u>	<u>M_n</u>
2 A	700.000	1 B	290.000
3 A	490.000	2 B	245.000
4 A	310.000	3 B	210.000
5 A	200.000	4 B	159.000
6 A	70.000	5 B	105.000
		6 B	58.000

Ces diverses fractions, qui ne présentent aucune différence dans leur composition centésimale, ont des masses moléculaires moyennes très diverses qui s'échelonnent entre 58.000 et 700.000. On peut donc conclure que la dimension moléculaire du caoutchouc initial n'a pas d'effet sur la composition du caoutchouc chloré qui en résulte.

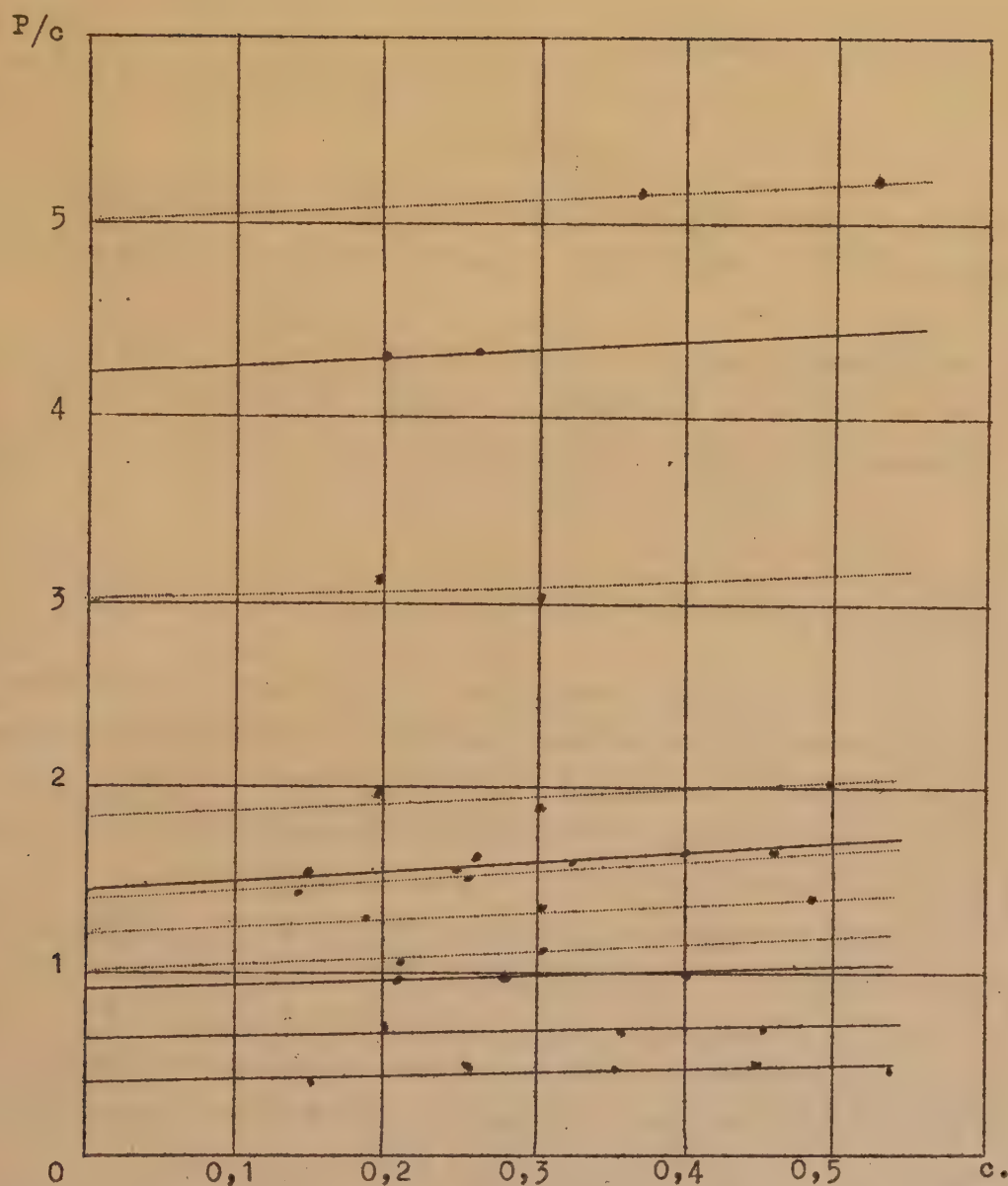


Fig.7 - Courbes des variations de P/c en fonction de c pour chaque fraction de caoutchouc chloré.

RELATION ENTRE LA MASSE MOLECULAIRE ET LA VISCOSITE

Il y a longtemps déjà, Staudinger a montré que la viscosité intrinsèque est liée au poids moléculaire, et proposé la relation empirique :

$$[\eta] = K M$$

Mais si cette relation se trouve vérifiée dans un certain nombre de cas, il existe aussi de nombreux résultats expérimentaux qui ne concordent pas avec elle. Aussi KUHN ⁽⁴¹⁾ a-t-il proposé la relation plus générale :

$$[\eta] = K M^\alpha$$

dans laquelle K et α sont des constantes caractéristiques du couple solvant-polymère. HOUWINK ⁽⁴²⁾ a montré, par la suite, que α est de l'ordre de 0,6 à 0,8 pour de bons solvants.

Pour connaître les valeurs de K et α , il suffit de porter pour un certain nombre de fractions du polymère, $\log[\eta]$ en fonction de $\log M_n$ déduit des mesures osmotiques. Les points doivent s'aligner sur une droite :

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log M_n$$

dont l'ordonnée à l'origine fournit $\log K$ et le coefficient angulaire, la valeur α .

Résultats - Les résultats sont portés sur le diagramme de la figure 8, et concernent les mesures dans le toluène (courbe 1) et le dichloréthane (courbe 2). Les courbes représentent les variations de $\log[\eta]$ en fonction de $\log M_n$. Pour chaque solvant, les points s'alignent assez correctement sur une droite, et les deux droites sont presque parallèles.

Les points correspondant aux fractions 2 A et 6 A sont légèrement aberrants. Cette anomalie s'explique par la forte dispersion moléculaire de ces fractions (en effet, pour la fraction 2 A par exemple, $M_n = 700.000$ et pour la fraction suivante 3 A, $M_n = 490.000$ alors que les différences de M_n entre les autres fractions successives sont beaucoup plus faibles). Pour les fractions 2 A et 6 A, M_p est donc bien supérieur à M_n , ce qui explique l'anomalie observée.

Il est possible, à partir des droites 1 et 2 de la figure 8, de déterminer les constantes K et α qui relient les viscosités aux masses moléculaires.

Pour les viscosités intrinsèques dans le toluène, nous avons la

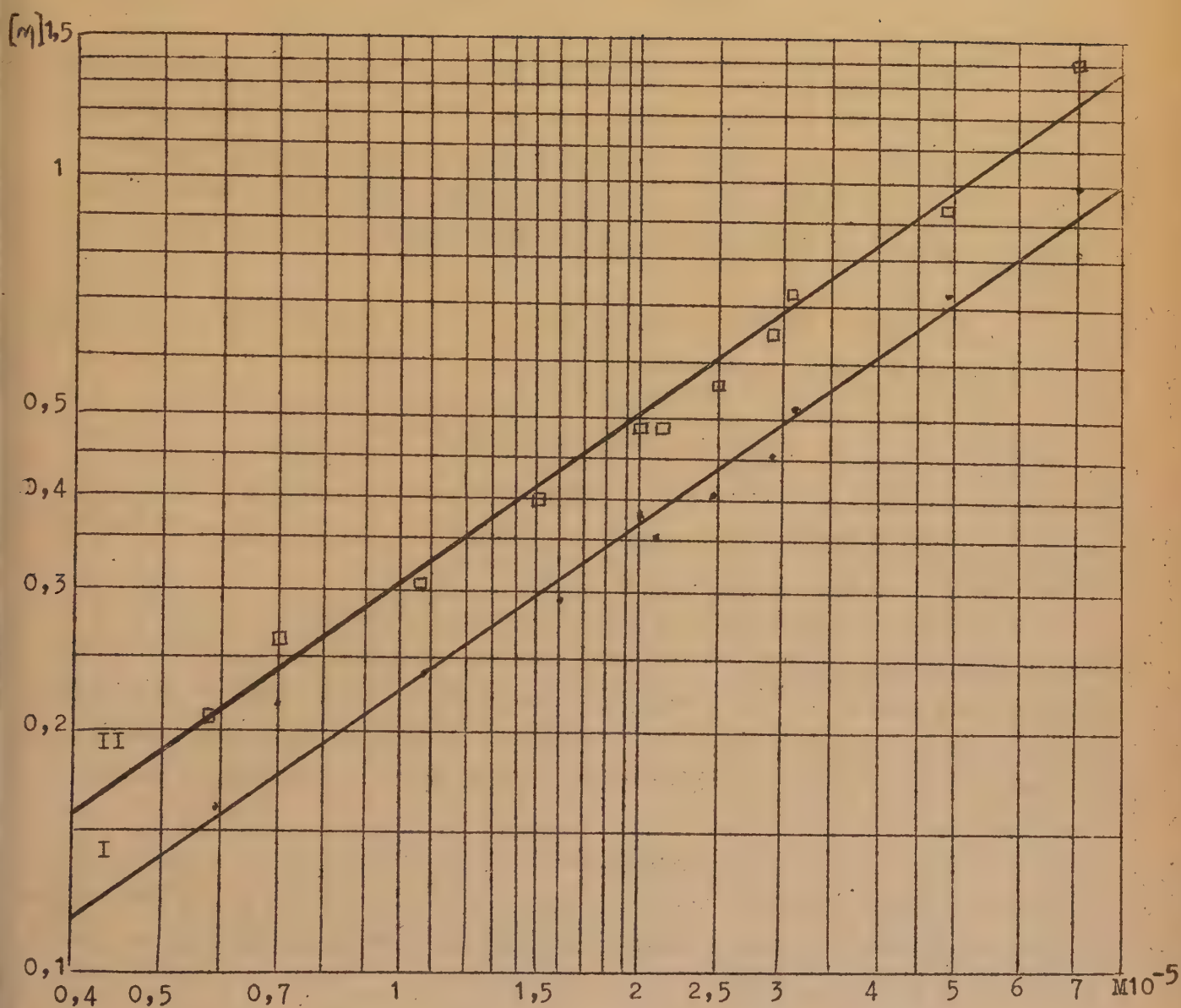


Fig.8 - Relation entre M_n et $[\eta]$

(courbe I viscosités dans le toluène

)
(courbe II viscosités dans le dichloréthane

relation :

$$[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-5} \cdot M_n^{0,72}$$

et pour les viscosités intrinsèques dans le dichloréthane symétrique, la relation :

$$[\eta] = 4,9 \cdot 10^{-5} \cdot M_n^{0,73}$$

Pour le tétrachlorure de carbone, les constantes K et α sont voisines de celles du toluène.

Grâce à ces relations, il est possible de déterminer la masse moléculaire de toute fraction de caoutchouc chloré à refus, si l'on connaît sa viscosité intrinsèque dans l'un des solvants précédemment étudiés.

Ces résultats confirment de plus les résultats de Staudinger ⁽²²⁾ sur l'abaissement de viscosité du caoutchouc, sous l'effet de la chloration.

En effet, CARTER, SCOTT et MAGAT ⁽⁴³⁾ ont montré que la viscosité du caoutchouc dans le toluène obéit à la relation :

$$[\eta] = 5,02 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,667}$$

La viscosité d'une fraction de caoutchouc chloré de masse moléculaire M_n est donc environ dix fois plus faible que celle d'une fraction de caoutchouc naturel de même masse moléculaire.

Nous allons tenter de donner une explication à ce phénomène : Il est admis que c'est la longueur L des chaînes et non la masse moléculaire M_n qui détermine la viscosité. Pour un produit donné, on peut substituer à L, la valeur M_n qui lui est proportionnelle. Mais quand il s'agit de comparer deux polymères différents, seule doit intervenir la longueur des chaînes.

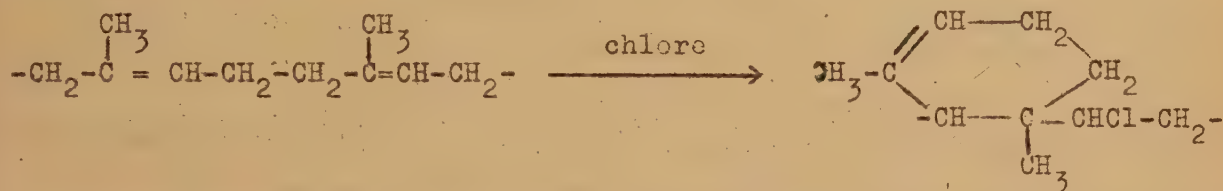
Considérons une molécule de caoutchouc naturel de longueur L et de masse moléculaire M. Si l'on suppose que la chloration n'apporte aucune modification structurale, la masse moléculaire devient, par chloration, à refus (Cl % = 65,5),

$$\frac{M \times 100}{34,5} = 2,9 M \text{ sans variation de longueur.}$$

Une molécule de caoutchouc de masse moléculaire M aurait donc même longueur qu'une molécule de caoutchouc chloré de masse moléculaire 2,9 M. Cette correction n'est toutefois pas suffisante pour rendre compte entièrement de l'anomalie observée. Il faut donc admettre avec Staudinger que

la chloration a profondément modifié la structure du caoutchouc avec raccourcissement des chaînes.

Si l'on suppose la formation de cycles en C_6 , selon le schéma de FARMER ⁽²¹⁾ :



on voit que la longueur moléculaire aurait diminué de moitié sous l'effet de la chloration. Une molécule de caoutchouc naturel de masse moléculaire M aurait même longueur qu'une molécule de caoutchouc chloré de masse moléculaire

$$2 \cdot 2,9 \cdot M = 5,8 M$$

Ces deux corrections peuvent paraître encore insuffisantes. Il faudrait donc admettre avec Staudinger qu'à l'effet de raccourcissement dû à la cyclisation s'ajouterait celui provoqué par des pontages intermoléculaires.

Mais c'est évidemment la cyclisation qui constituerait le caractère le plus remarquable de l'évolution structurale subie par le caoutchouc durant la chloration. C'est à mettre en évidence des propriétés structurales caractéristiques de l'existence de cycles dans le caoutchouc chloré, que nous avons consacré nos efforts en nous adressant pour cela à la spectrographie infrarouge.

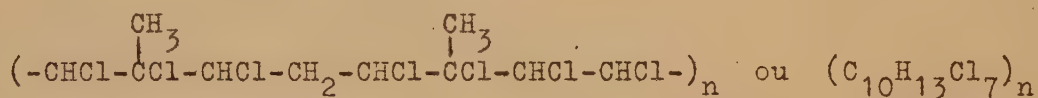


CHAPITRE 4

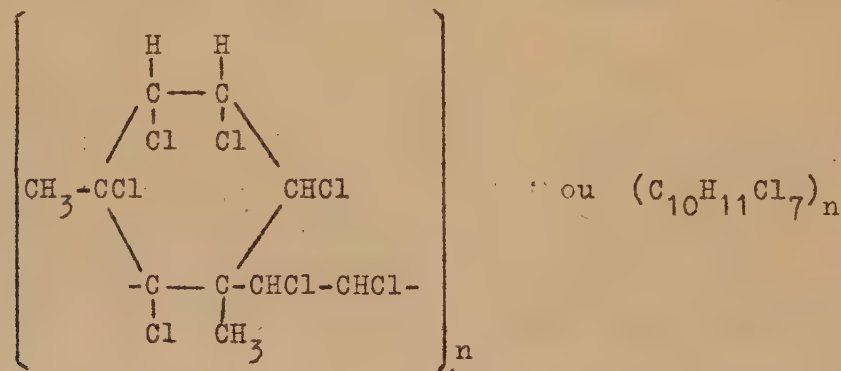
ETUDE DES CAOUTCHOUCS CHLORES PAR ABSORPTION INFRAROUGE

Les résultats analytiques précédents montrent que les produits résultant de l'action prolongée du chlore sur le caoutchouc sont homogènes dans leur composition et répondent à la formule $(C_{10}H_xCl_7)_n$.

Mais à une telle formule stoechiométrique, peuvent correspondre diverses structures. Ainsi, il est possible d'envisager une formule linéaire analogue à celle de Kirchhof (¹⁶), dans laquelle les atomes de chlore se seraient fixés par addition et substitution sur la molécule de caoutchouc, sans autre modification de structure :



On peut aussi imaginer, comme Lebras et Delalande (¹²), une formule cyclanique, en accord avec les idées de Farmer (²¹) :



La coexistence de plusieurs types d'enchainements dans une même macromolécule peut aussi être envisagée.

Cette question de structure semble difficile à approfondir par les méthodes chimiques, étant donnée la faible réactivité du caoutchouc chloré. Par contre, les méthodes physiques sont capables d'apporter d'utiles précisions comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent au cours de l'étude comparée des viscosités et des masses moléculaires.

Parmi les méthodes physiques, la spectrographie infrarouge, comme l'ont montré en particulier SALOMON, VAN DER SCHEE, KETELAAR et VAN EYK (²⁴) paraît être la plus directe pour déceler les caractères du motif élémentaire des composés macromoléculaires.

Au cours du présent travail, les spectres d'absorption infra-

rouge de diverses fractions des caoutchoucs chlorés à refus A et B ont été déterminés, puis comparés aux spectres du caoutchouc naturel et de caoutchoucs partiellement chlorés.

Les résultats obtenus permettent de conclure à l'homogénéité structurale et confirment les hypothèses de FARMER sur la structure cyclohexanique.

APPAREILLAGE et METHODE de MESURE -

Les mesures sont faites à l'aide du spectrophotomètre Beckman I R 2 dans la région de 3μ à 15μ . Les polymères étudiés sont mis en solution dans des solvants convenables à des concentrations variables suivant leur solubilité et comprises entre 2,5 g. et 10 g. pour 100 cm³. La cuve de sel gemme utilisée pendant toutes ces déterminations a une épaisseur de 0,4 mm.

Les solvants habituellement employés sont le tétrachlorure de carbone pour la région de 3μ à $7,5\mu$, et le sulfure de carbone pour la région de $7,5\mu$ à 15μ . Cependant, le second solvant a été seul utilisé dans l'étude des caoutchoucs chlorés à refus.

Dans ce dernier cas, les résultats des mesures sont exprimés en fonction de la longueur d'onde (figure 9), par la fraction T de la lumière transmise par la solution : $T = 100 I/I_0$ où I_0 est l'énergie d'une radiation monochromatique incidente et I l'énergie de la même radiation après passage à travers la solution.

Dans les autres cas, (figures 10, 11, 12, 13 et 14) les résultats sont exprimés en fonction de la longueur d'onde λ , par la fraction T' de la lumière transmise par le polymère : $T' = 100 I/I'_0$ où I'_0 est l'énergie d'une radiation monochromatique après passage à travers la cuve remplie de solvant pur, et I l'énergie de la même radiation, après passage à travers la cuve remplie de solution.

ETUDE DES CAOUTCHOUCS CHLORES A REFUS -

Nous avons étudié les fractions 2 A, 3 A et 6 B. Nous rappelons que ces fractions sont très différentes dans leurs dimensions moléculaires.

<u>Fraction</u>	<u>Masse moléculaire osmotique</u>
2 A	700.000
3 A	490.000
6 B	58.000

Les mesures spectrophotométriques sont effectuées sur ces mêmes fractions mises en solution dans le sulfure de carbone à la concentration de 5 g. pour 100 cm³, dans les intervalles de 3 μ à 4,5 μ , de 5 à 6 μ , et de 7,5 à 14,5 μ , régions pour lesquelles le sulfure de carbone est suffisamment transparent.

Pour ces trois produits, l'obtention des spectrogrammes est faite dans des conditions identiques : température constante, 27°, épaisseur de cuve : 0,4 mm., sulfure de carbone purifié provenant d'un même stock. Comme test de reproductibilité, après l'étude de chaque solution, le spectre du sulfure de carbone est déterminé de nouveau. Aucune variation n'a été observée.

Les résultats sont portés sur la figure 9. Les courbes représentent les pourcentages de transmission lumineuse $100 \ I/I_0$ en fonction de la longueur d'onde, pour le sulfure de carbone utilisé et les solutions étudiées. Les spectres des trois fractions sont superposables. Ceci permet de conclure que les macromolécules des caoutchoucs chlorés à refus sont de structure identique, quelle que soit leur masse moléculaire. Ces macromolécules sont constituées par la répétition du même motif élémentaire.

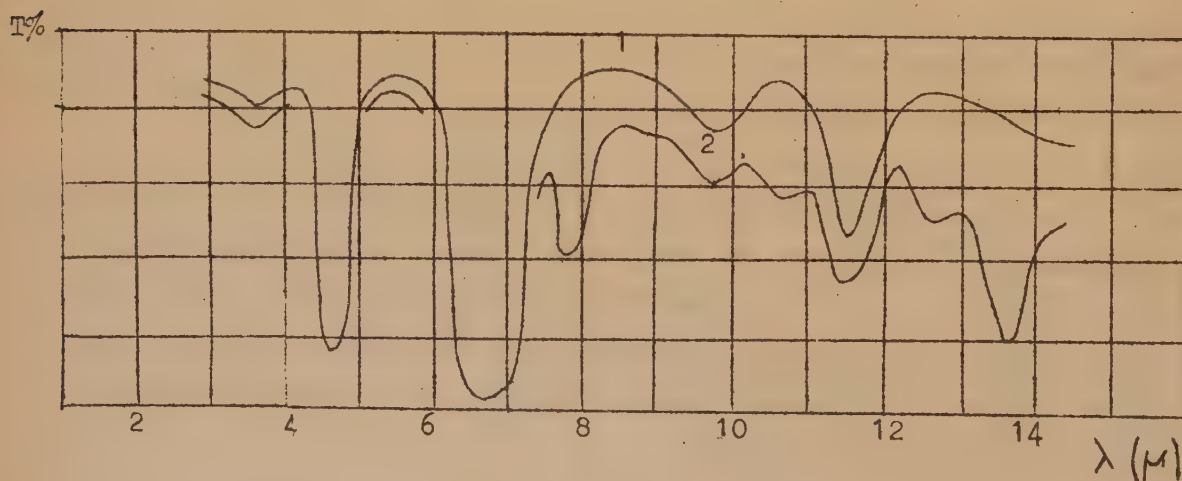


Fig.9.- 1) courbe 1 : spectre du sulfure de carbone; 2) courbe 2 : spectres des solutions à 5% des fractions 2 A, 3 A et 6 B dans le sulfure de carbone.

En vue de déterminer la structure de ce motif élémentaire, nous avons été amené à étudier, par spectrophotométrie infrarouge le caoutchouc naturel ainsi que des caoutchoucs partiellement chlorés.

Caoutchouc naturel -

Le caoutchouc naturel est purifié de la façon suivante :

Le crêpe déchiqueté est soumis à plusieurs extractions acétoniques. Puis, les morceaux séchés sont dissous dans le toluène. Après filtration, la solution est précipitée en plusieurs fractions par le méthanol. Seule la fraction médiane est conservée. Le coacervat qui la contient est dissous puis reprecipité. Finalement, cette fraction mise en solution dans le sulfure de carbone est précipitée progressivement dans le méthanol à 50°. Le caoutchouc obtenu est alors soumis à l'action du vide poussé à température ordinaire.

Le spectre d'absorption infrarouge déterminé selon la méthode générale décrite plus haut est porté sur la figure 10. Ce spectre confirme celui donné par R.A. SAUNDERS et D.C. SMITH (44).

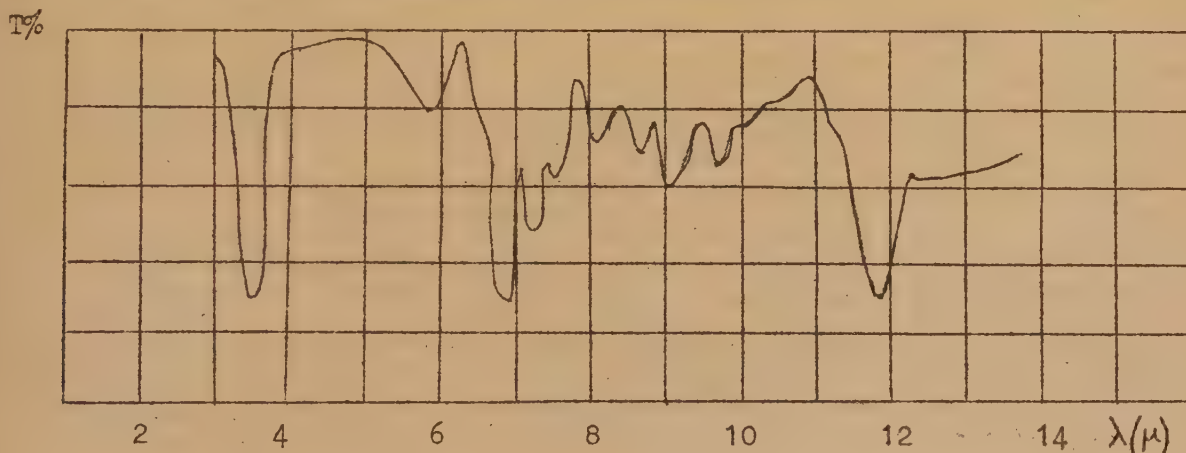


Fig. 10.- Spectre du caoutchouc naturel purifié ($c_0 = 5,6 \text{ g/100 cm}^3$)

Caoutchoucs partiellement chlorés -

Les produits examinés sont des fractions de caoutchoucs partiellement chlorés dont nous avons fait mention au chapitre 2. Les fractions étudiées titrent respectivement :

43%, 54,5%, 59%, 63% et 65,5% de chlore.

Les spectres sont obtenus avec des solutions dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, comme il a été précédemment indiqué. Ils sont reproduits sur les figures 11 à 14.

Nous avons d'autre part, appliqué pour les maxima d'absorption, la loi de Lambert-Beer :

$$\log \frac{I_0}{I} = K.c$$

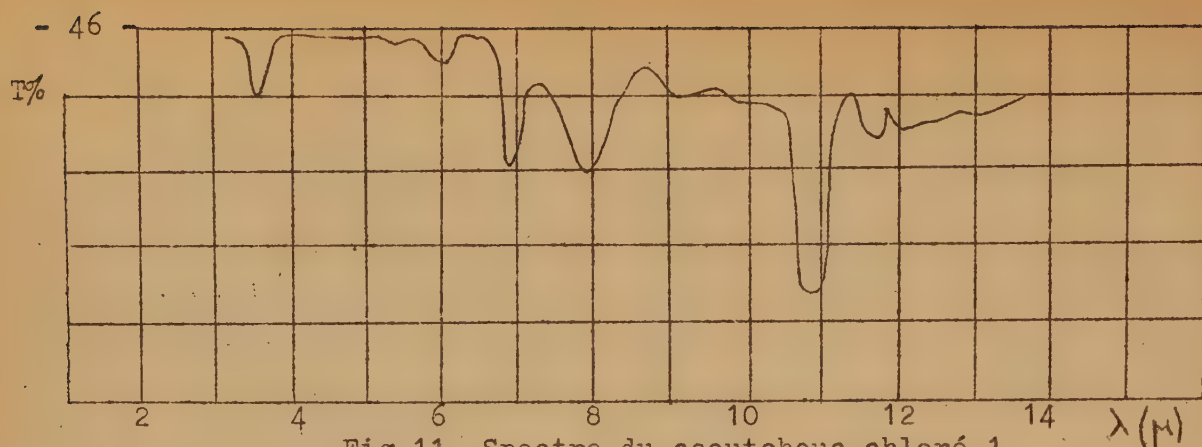


Fig.11- Spectre du caoutchouc chloré 1
(Cl % = 43, $c_o = 3$ g./100 cm³).

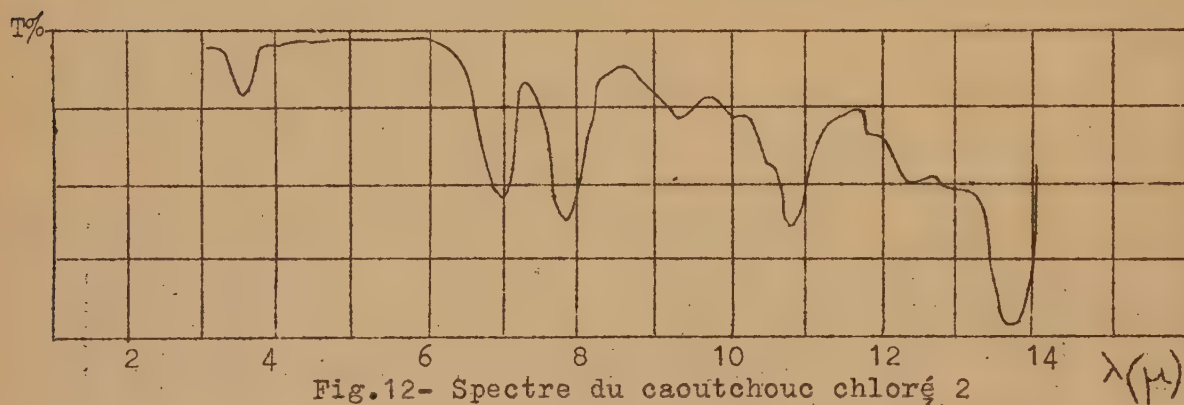


Fig.12- Spectre du caoutchouc chloré 2
(Cl % = 54,5, $c_o = 5$ g./100 cm³).

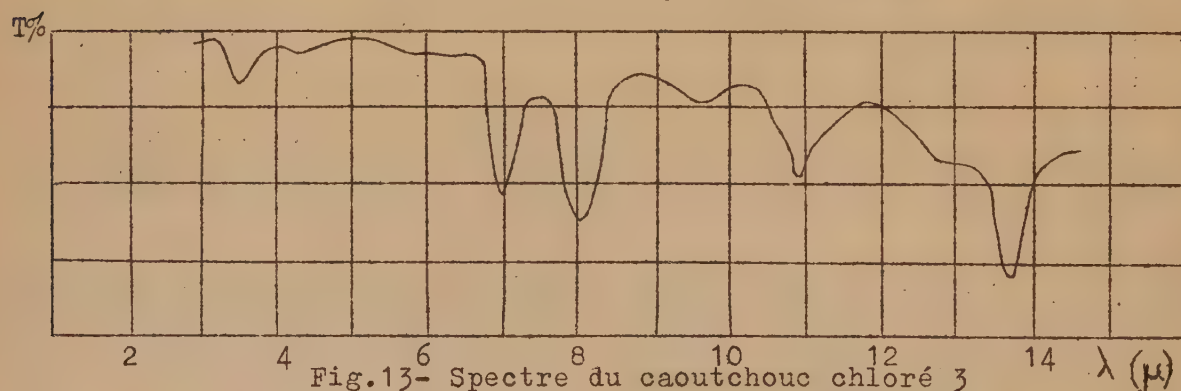


Fig.13- Spectre du caoutchouc chloré 3
(Cl % = 59, $c_o = 10$ g./100 cm³).

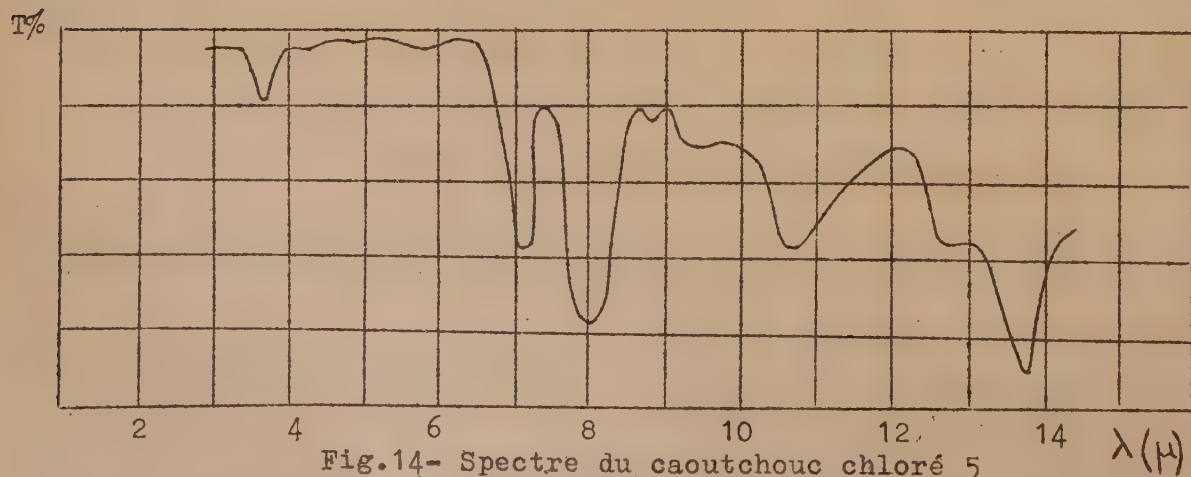


Fig.14- Spectre du caoutchouc chloré 5
(Cl % = 65,5, $c_o = 10$ g./100 cm³).

Dans cette expression, où l'épaisseur de la cuve n'intervient pas, puisqu'elle est maintenue constante, c est la concentration calculée en poids de caoutchouc naturel. Si pour un produit titrant $a\%$ de chlore, c_0 est la concentration en grammes pour 100 cm³ :

$$c = \frac{(100 - a) \cdot c_0}{100}$$

Dans le tableau VI figurent pour chacun des six polymères examinés les coefficients d'absorption K correspondant à 5 maxima.

TABLEAU VI

Coéfficients d'absorption

Cl%	c_0	c	$10^2 K$				
			$\lambda = 3,4\mu$	$\lambda = 7\mu$	$\lambda \sim 8\mu$	$\lambda \sim 11\mu$	$\lambda = 13,8\mu$
0	5,6	5,6	10,3	10,7			
43	3	1,71	5,02	10,7	12,5 (8 μ)	31 (11 μ)	
54,5	5	2,28	3,77	10,5	13,1 (8 μ)	13,6 (10,9 μ)	30
59	2,6	1,16	3,10	10,7	15 (7,9 μ)	11,5 (10,8 μ)	
63	10	3,8	2,55	11,2	17,5 (7,8 μ)	10 (10,7 μ)	36
65,5	10	3,45	2,44	11,3	19 (7,8 μ)	11 (10,7 μ)	35

Les spectres des caoutchoucs chlorés n'ont aucune analogie avec celui du caoutchouc naturel, ce qui indique des différences fondamentales dans la structure.

En particulier, seules subsistent sur tous ces spectres, deux bandes d'absorption commune à 3,4 μ et à 6,9 μ , caractéristiques des groupements -CH- (⁴⁴). L'examen des valeurs K données dans le tableau montre que la bande 3,4 μ s'affaiblit au cours de la chloration, tandis que la bande 6,9 μ reste constante.

Mais, dès que la teneur en chlore atteint 59,5%, la raie 6 μ caractéristique des doubles liaisons disparaît ainsi que la raie 12 μ caractéristique des groupements:



Par contre, la chloration entraîne l'apparition de nouvelles bandes d'absorption vers 8μ et 11μ . Ces bandes se déplacent légèrement vers les courtes longueurs d'onde, à mesure que la chloration se poursuit. L'intensité de la raie 8μ augmente constamment, tandis que celle de la raie 11μ diminue jusque vers 54,5% de chlore pour demeurer ensuite constante.

Ces résultats sur les variations de la raie 11μ sont en parfait accord avec ceux de SALOMON et coll. (²⁴). Par contre, si les spectrogrammes obtenus par ces auteurs sur les produits de chloration plus ou moins poussée du caoutchouc, renferment tous la bande $7,25\mu$ attribuée au groupement $-\text{CH}_3$, les caoutchoucs chlorés que nous avons étudiés ne possèdent pas cette bande d'absorption.

ESSAI d'INTERPRETATION DES RESULTATS -

Pour interpréter ces résultats, il convient de considérer le mécanisme suivant lequel s'effectue la chloration du caoutchouc. Ce mécanisme a été décrit par BLOOMFIELD (¹⁹) :

1) Dans le premier stade de la réaction, le chlore se fixe uniquement par substitution en donnant naissance au produit : $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2)_n$ ($\text{Cl}\% = 34,6$).

2) Il se produit ensuite concurremment les réactions d'addition et de substitution avec formation du produit $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_5)_n$ ($\text{Cl}\% = 57,2$).

3) Dans le stade final, le chlore se fixe uniquement par substitution avec formation du caoutchouc chloré à refus : $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_7)_n$ ($\text{Cl}\% = 65,4$).

Dans ces trois étapes, le chlore n'a saturé que la moitié des doubles liaisons. Cependant BLOOMFIELD a montré que l'indice d'iode d'un produit prélevé à la fin du deuxième stade de la réaction est nul et que, d'autre part, il se manifeste un abaissement anormal de l'indice d'iode au cours de la première étape. Il faut donc admettre, soit que ces mesures de non saturation donnent des valeurs trop faibles par suite d'un empêchement stérique dû aux premiers atomes de chlore fixés, soit qu'il se produit au cours du premier stade de la réaction des cyclisations qui font disparaître des doubles liaisons. Il est d'autre part difficile d'admettre que les produits de chloration poussée renferment encore la moitié des doubles liaisons du caoutchouc de départ.

Le présent travail confirme l'hypothèse de la cyclisation. En effet, le spectre du produit 2 ($\text{Cl}\% = 54,5$) ne renferme plus les bandes d'absorption 6μ et 12μ , ce qui permet de conclure qu'à partir de ce taux de chloration, le polymère est pratiquement saturé. Par contre, le produit 1

(Cl% = 43) renferme encore des doubles liaisons, puisqu'il possède les raies 6μ et 12μ ce qui est conforme au mécanisme précédent.

Il est donc logique de conclure que les caoutchoucs chlorés titrant plus de 57,2% de chlore sont saturés, bien que SALOMON et ses coll. admettent l'existence dans les caoutchoucs fortement chlorés de doubles liaisons vinyliques.

Il reste toutefois à expliquer comment s'est effectuée la saturation des doubles liaisons qui n'ont pas fixé de chlore. L'analogie frappante des spectres des caoutchoucs chlorés à refus d'une part, du cyclohexane ainsi que du β hexachlorocyclohexane d'autre part, conduit à conclure que cette saturation s'est produite par formation de cycles en C_6 .

Le tableau VII où sont portées les bandes importantes d'absorption du cyclohexane (⁴⁵), du β hexachlorocyclohexane (⁴⁶) et de certains caoutchoucs chlorés, met en lumière cette analogie.

TABEAU VII

Position des raies d'absorption principales (en μ)

Cyclohexane	β Hexachloro- cyclohexane	caoutch.chloré Cl% = 43	caoutch.chloré Cl% = 65,5
3,42	3,4	3,4	3,4
6,8-6,9		7	7
	7,5		
7,9-8	8,1	8	7,8
9,5-9,7	9,5	9,4	9,5
11 -11,1	11	11	10,7
11,4-11,7		12	
	13,5		13,8

En conclusion, le caoutchouc chloré à refus est un produit homogène dans sa structure comme dans sa composition. C'est un produit saturé dont l'enchainement de base $C_{10}H_xCl_7$ est cyclohexanique. Une telle formule

n'est concevable que si l'on attribue à x la valeur 11 que les méthodes d'analyse organique ne permettent pas de déterminer avec précision.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Ce mémoire expose les travaux que nous avons effectués en vue de déterminer la composition et la structure des caoutchoucs chlorés à refus, matières premières couramment utilisées dans l'industrie des peintures. Nous avons toutefois systématiquement évité d'utiliser les produits commerciaux dont les conditions de préparation sont mal connues, et nous avons préparé des caoutchoucs chlorés selon une technique industrielle, en prenant soin de réaliser une chloration complète dans les conditions opératoires utilisées. Le grèpe de départ n'ayant subi aucun traitement de purification, nos échantillons sont comparables aux produits commerciaux.

Par précipitation fractionnée, nous avons ensuite obtenu un certain nombre de fractions. L'étude systématique de l'élimination du solvant résiduaire s'est révélée indispensable. Un simple traitement thermique à 90° est inefficace; quant à l'action du vide poussé à température ordinaire, elle doit être poursuivie plusieurs jours. Nous avons constaté que la méthode la plus simple d'élimination des solvants consiste à verser progressivement les solutions diluées du polymère dans un précipitant, tel que le méthanol, miscible au solvant. Le méthanol résiduaire est facilement éliminé par un traitement de quelques heures à 60°.

Les fractions ainsi purifiées se sont montrées à l'analyse élémentaire, parfaitement homogènes et identiques dans leur composition.

Nous avons alors comparé le résultat de ces analyses avec les formules proposées par différents auteurs :

La formule de KIRCHHOF ($C_{10}H_{12}Cl_8$)_n ne peut convenir, et ce sont les formules ($C_{10}H_{13}Cl_7$)_n et ($C_{10}H_{11}Cl_7$)_n qui s'accordent le mieux avec la composition centésimale de nos échantillons. Mais la précision limitée de nos méthodes analytiques ne permet pas de faire un choix entre ces deux représentations. Pour cette raison, nous avons admis la formule ($C_{10}H_xCl_7$)_n, x étant voisin de 10.

Cette conclusion confirme les résultats que BAXTER et BLOOMFIELD ont obtenus sur des caoutchoucs chlorés non fractionnés.

De plus, BLOOMFIELD avait préparé ses produits à 76°, alors que nos chlорations ont été effectuées à des températures inférieures à 50°. Nous pouvons en conclure que la température de chloration n'a aucun effet

sur la composition finale du caoutchouc chloré.

L'étude des caoutchoucs partiellement chlorés titrant plus de 40% de chlore nous a ensuite montré :

- 1) Que ces produits sont peu stables et s'insolubilisent sous l'action de la lumière ou de la température.
- 2) Qu'ils renferment généralement des produits insolubles.
- 3) Que la partie soluble est de composition homogène.

Nous avons ensuite déterminé par osmométrie les masses moléculaires des fractions précédemment étudiées. Les résultats de ces mesures montrent que la dispersion moléculaire des caoutchoucs chlorés est très grande, ce qui permet d'affirmer que la composition du caoutchouc chloré est indépendante de la masse moléculaire du caoutchouc naturel de départ.

L'étude comparée des viscosités dans le toluène et des masses moléculaires nous montre, d'autre part, que ces deux valeurs sont reliées par la formule :

$$[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,72}$$

Si l'on compare cette formule à celle qu'ont déterminée CARTER, SCOTT et MAGAT pour le caoutchouc naturel dans le même solvant, il apparaît que la viscosité du caoutchouc chloré est, à masse moléculaire égale, bien inférieure à celle du caoutchouc naturel.

Ce résultat confirme les conclusions de STAUDINGER.

On peut tenter d'expliquer cette anomalie en faisant intervenir les longueurs de chaînes au lieu des masses moléculaires. Mais, si l'on ne tient compte que du chlore fixé la correction est insuffisante. Il faut donc envisager un raccourcissement des chaînes du caoutchouc initial, sous l'effet de la chloration. Ce raccourcissement pourrait s'expliquer du moins en partie par des réactions de cyclisation.

Nous avons alors tenté de mettre en évidence, de façon directe, la présence des cycles. Pour cette étude, nous nous sommes adressé à la spectrographie infrarouge. Les diverses fractions étudiées ont fourni des spectres identiques. Ce fait confirme l'homogénéité de composition mise en évidence par les méthodes analytiques, et permet, de plus, de conclure à l'homogénéité de structure.

Nous avons enfin étudié des produits de chloration partielle du caoutchouc, titrant plus de 40% de chlore. Les spectres obtenus ont peu

d'analogies avec le spectre du caoutchouc naturel. Les raies 6,1 μ et 12 μ caractéristiques des doubles liaisons disparaissent, confirmant ainsi une partie des conclusions cinétiques de BLOOMFIELD. L'analogie des spectres obtenus avec ceux du cyclohexane d'une part, et du β hexachlorocyclohexane d'autre part, confirment enfin l'hypothèse de la cyclisation.

De l'ensemble de ces résultats se dégagent les conclusions générales suivantes :

1) Les caoutchoucs chlorés à refus sont constitués de molécules de dimensions très diverses. Cependant, ni l'analyse élémentaire ni la spectrographie infrarouge ne permettent de mettre en évidence des différences de composition et de structure dans les fractions isolées. Les caoutchoucs chlorés sont donc homogènes dans leur composition et leur structure; leurs molécules sont constituées par la répétition d'un même motif élémentaire.

L'homogénéité du caoutchouc chloré confirme l'homogénéité du caoutchouc naturel. En effet, le caoutchouc utilisé pour la chloration n'a subi aucun traitement destiné à séparer la phase gel de la phase sol. Une différence de structure entre ces deux phases devrait se manifester par une hétérogénéité du caoutchouc chloré.

2) La composition centésimale du caoutchouc chloré déterminée après élimination totale du solvant résiduaire, correspond à la formule

$(C_{10}H_xCl_7)_n$. Deux formules exactes pourraient convenir :

$(C_{10}H_{13}Cl_7)_n$ formule linéaire

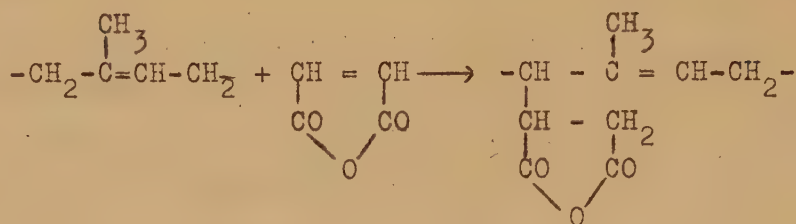
$(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$ formule cyclique

L'étude comparée des viscosités et des masses moléculaires laisse supposer un raccourcissement de la molécule, compatible avec la formule cyclique et l'étude spectrographique infrarouge confirme ce point de vue.

C'est donc la formule $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$ proposée par BLOOMFIELD qui convient.

MECANISME DE LA CYCLISATION - En 1946, FARMER avait, comme nous l'avons déjà vu, proposé un mécanisme de cyclisation du caoutchouc en cours de chloration. Mais en 1947, DELALANDE (47) a montré que les dérivés éthyléniques renfermant en α de leur double liaison, un ou plusieurs groupements électronégatifs tels que $-CO$, $-C \equiv N$, $-C \equiv C-$, C_6H_5- , $-Cl$, se fixent sur le caoutchouc par addition substitu-

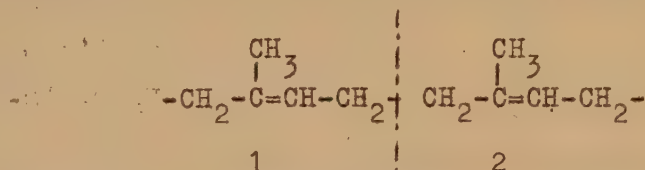
ante. Ainsi, l'anhydride maléique réagit sur le caoutchouc naturel suivant le schéma :



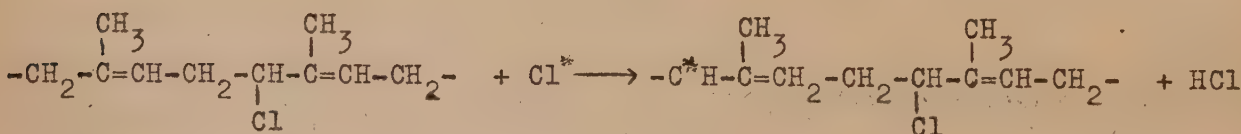
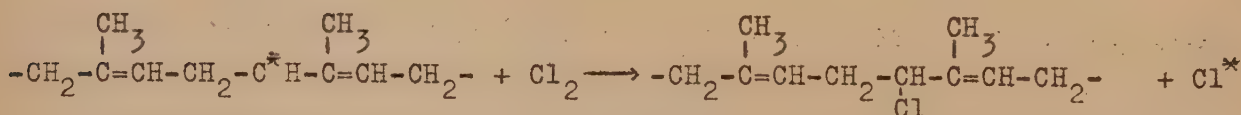
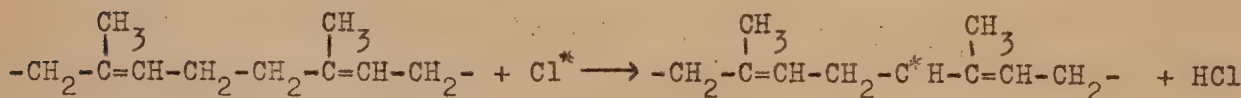
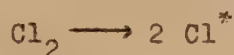
Cet auteur a montré par une étude cinétique que cette réaction est amorcée par les donneurs de radicaux.

Il est possible de tirer de ces résultats un mécanisme de cyclisation du caoutchouc. Le schéma proposé par FARMER subit ainsi quelques modifications.

Considérons une unité constituée de deux enchainements isopréniques :

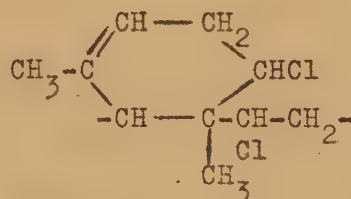


Il apparaît que par fixation d'un atome de chlore en α de la double liaison, l'un des enchainements deviendrait capable de réagir comme l'anhydride maléique. Quant à l'autre enchainement, il réagirait comme le caoutchouc. Nous proposons donc le mécanisme suivant, en supposant, avec FARMER, que la molécule de chlore est activée au préalable :

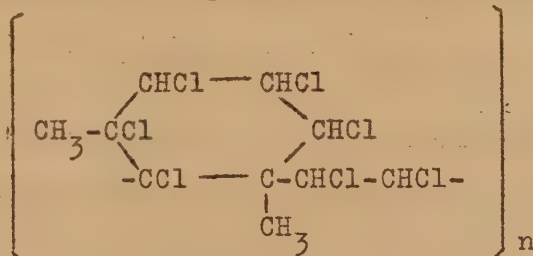




Le produit résultant du premier stade de la réaction aurait donc la formule :



en accord avec les résultats de DELALANDE. La suite de la réaction comporte, d'après BLOOMFIELD, l'addition d'une molécule de chlore sur la double liaison, et substitution de trois atomes de chlore aux atomes d'hydrogène. Il est donc permis d'attribuer aux produits de chloration totale, la formule :



BIBLIOGRAPHIE

- (¹) A. Parkes, Br. anglais 11.147 (1846).
- (²) G.A.Engelhard et H.H. Day, Br. américain 26.175 (1859).
Br. anglais 2.734 (1859).
- (³) H.TraùM, Thèse, Göttingen (1859).
- (⁴) R.H.F. Havemann, Br. américains 31.240 et 31.241 (1861).
- (⁵) L.F.Marquard, Br. américain 51.331 (1865).
- (⁶) T.Hurtzig, Bull.Soc.Chim., 1865, t.4, p.232.
- (⁷) S.J.Peachey, Br. anglais 1894 (1915).
- (⁸) J.P.Baxter et J.G.Moore, J.Soc.Chem.Ind., 1938, t.57, p.327
- (⁹) J.Hoekstra, Rubber Chem.Techn., 1940, t.13, p.582.
- (¹⁰) H.J.Gladstone et W.Hibbert, J.Chem.Soc., 1888, t.53, p.682
- (¹¹) J.Mac Gavack, Ind.Eng.Chem., 1923, t.15, p.961.
- (¹²) J.Le Bras et A. Delalande, Les dérivés chimiques du caoutchouc, Dunod Ed.
(1950), p.31
- (¹³) W.A. Caspari, J.Soc.Chem.Ind., 1905, t.24, p.1275.
- (¹⁴) R.Ditmar, Gummi-Ztg., 1906, t.20, p.844.
- (¹⁵) F.W.Hinrichsen, H.Quensell et E.Kindscher, Berichte (1913), t.46, p.1283.
- (¹⁶) F.Kirchhof, Gummi-Ztg., 1932, t.46, p.497.
- (¹⁷) A.Nielsen, Kautschuk, 1933, t.2, p.167.
- (¹⁸) J.P.Baxter, J.Soc.Chem.Ind.; Chem. and Ind., 1936, t.55, p.407.
- (¹⁹) G.F.Bloomfield, J.Chem.Soc., 1943, p.289.
- (²⁰) G.F.Bloomfield, J.Chem.Soc., 1944, p.114.
- (²¹) E.H.Farmer, Advances in Colloid Science, New-York (1946) p.304.
- (²²) H.Staudinger et HJ. Staudinger, J.Prakt.Chemie, 1943, t.162, p.148.
- (²³) G.J. Van Amerongen, C.Koningsberger et G.Salomon, J.Polym.Science, 1950,
t.5, p.639
- (²⁴) G.Salomon, A.CHR.Van Der Schee, J.A.A. Ketelaar et B.J.Van Eyk, Faraday Society Discussion, 1950, N°9, p.291.

- (25) German Chlorinated Rubber, B.I.O.S. final report 1626.
- (26) F.C.Dyche-Teague, Br. américain 1.826.275 (1931).
- (27) J.N. Broenstedt et K.Volquartz, Trans.Faraday Soc., 1940, t.36, p.619
- (28) G.V.Schulz, Zs.Phys.Chem., 1937, t. A179, p.321.
- (29) M.L.Huggins, J.Chem.Phys., 1941, t.9, p.440.
J.Phys.Chem., 1942, t.46, p.151.
- (30) P.J.Flory, J.Chem.Phys., 1941, t.9, p. 660; 1942, t.10, p.51;
1944, t.12, p.114.
- (31) A.R.Miller, Theory of Polymer Solutions, Oxford University Press, (1949).
- (32) R.L.Scott, J.Chem.Phys., 1945, t.13, p. 178; 1949, t.17, p.268, 279.
- (33) G.Gee, Trans.Faraday Soc., 1942, t.38, p.108, 276.
- (34) T.Alfrey et P.M.Doty, J.Chem.Phys., 1945, t.13, p. 77.
- (35) Parr, J.Am.Chem.Soc., 1908, t.30, p.764.
- (36) Riou et Pibarot, Rev.Gen.Caout., 1950, t.27, p.596.
- (37) Lansing et E.O. Kraemer, J.Amer.Chem.Soc. 1935, t.57, p.1369.
- (38) E.O. Kraemer, J.Franklin Inst. 1941, t.1, p. 231.
- (39) H. Mark, T.Alfrey et R.B. Mesrobian, Etat actuel de la physique et de chimie des molécules géantes, Masson, Paris, p. 90-95.
- (40) M.H. Fuoss et D.J.Mead, J.Phys.Chemie, 1943, t.47, p.59.
- (41) W.Kuhn, Coll.Zs., 1934, t.68, p.2
- (42) R.Houwink, J.Prakt.Chem., 1940, t.157, p.15.
- (43) W.C.Carter, R.L. Scott et M.Magat, J.Amer.Chem.Soc., 1946, t.68, p.1480
- (44) R.A.Saunders et D.C.Smith, J.Appl.Phys., 1949, t.20, p.953.
- (45) Am.Petr.Inst.Res.Project 44, catalogue of Infrared Spectral data,
Serial n°16, nov.30, 1943.
- (46) L.W.Daasch, Anal.Chem., 1947, p.779.
- (47) A.Delalande, Thèse Paris 1947 et Rev.Gen.Caout., 1949, t.26, p.426.

TABLE des MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER - PREPARATION ET FRACTIONNEMENT DES CAOUT- CHOUCS CHLORES.	10
Préparation des caoutchoucs chlorés à refus	10
Préparation des caoutchoucs partiellement chlorés	13
Fractionnement	14
Précipitation fractionnée appliquée aux caoutchoucs chlorés à refus	15
Précipitation fractionnée appliquée aux caoutchoucs partiellement chlorés	17
CHAPITRE DEUXIEME - PURIFICATION ET ANALYSE ELEMENTAIRE DES FRACTIONS DE CAOUTCHOUCS CHLORES	19
Etude de l'élimination des solvants	19
Dosages du chlore dans les fractions de caoutchoucs chlorés	20
Résultats : caoutchoucs chlorés à refus	23
caoutchoucs partiellement chlorés	26
CHAPITRE TROISIEME - ETUDE DES DIMENSIONS MOLECULAIRES DES FRACTIONS DE CAOUTCHOUCS CHLORES	28
Viscosimétrie	28
Osmométrie	34
Relation entre la masse moléculaire et la viscosité	38
CHAPITRE QUATRIEME - ETUDE DES CAOUTCHOUCS CHLORES PAR ABSORP- TION INFRAROUGE	43
Appareillage et méthode de mesure	43
Etude des caoutchoucs chlorés à refus	43
Caoutchouc naturel	45
Caoutchoucs partiellement chlorés	45
Essai d'interprétation des résultats	48
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	51
BIBLIOGRAPHIE	56

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

LES CHLORATIONS PHOTOCHEMIQUES

Vu :

Les membres du jury,

M. PRETTRE

J. COLONGE

R. PARIS

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 6 Octobre 1952

Le Recteur,

A. ALLIX

